

# Synthese stickstoffhaltiger Zwischenprodukte aus Nachwachsenden Rohstoffen

in nah- und überkritischem Wasser  
an den Beispielen 3-Methylpyridin und Acetonitril



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie

der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

**Dissertation**

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Gökhan Aras**

aus Groß-Umstadt

Referent:

Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Korreferent:

Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus

Tag der Einreichung:

29. März 2011

Tag der mündlichen Prüfung:

16. Mai 2011

**Darmstadt 2011**

**D 17**

---

*Für Tuba*

---

---

„Die Wissenschaft, richtig verstanden,  
heilt den Menschen von seinem Stolz;  
denn sie zeigt ihm seine Grenzen“

*Albert Schweitzer*

---

---

Diese Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel in der Zeit vom 01. April 2007 bis 28. März 2011 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. auf Tagungen vorgestellt:

G. Aras, H. Vogel, W. Wenger, P. Hanselmann, A. Heyl, L. Ott,  
Process for the selective preparation of 3-methylpyridine (3-picoline) from acrolein and one or more ammonium salts dissolved in water,  
Lonza AG, **2011**, WO 2011012252 A2, US 2011028727 A1.

G. Aras, H. Vogel, W. Wenger, P. Hanselmann, A. Heyl, L. Ott,  
Process for the selective preparation of acetaldehyde from acrolein and one or more ammonium salts dissolved in water,  
Lonza AG, **2011**, WO 2011012253 A2, US 2011028764 A1.

G. Aras, H. Vogel,  
Katalytische Hydrolyse von 4-Hydroxyphenylacetonitril in nah- und überkritischem Wasser,  
*Chem. Ing. Tech.* **2009**, 81 (8), 1137.

G. Aras, H. Vogel,  
Katalytische Hydrolyse von 4-Hydroxyphenylacetonitril in nah- und überkritischem Wasser,  
*ProcessNet-Jahrestagung*, 8.-10. September **2009**, Mannheim.

G. Aras, H. Vogel,  
Production of 3-methylpyridine from acrolein and ammonium salts in sub- and supercritical water,  
*12<sup>th</sup> European Meeting on Supercritical Fluids*, 9.-12. Mai **2010**, Graz.

---

---

## Ich danke

Herrn Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel für die Möglichkeit der Anfertigung dieser interessanten Arbeit in seinem Arbeitskreis und seine stets kompetente und freundliche Betreuung.

Herrn Dipl.-Ing. Cosmin Contiu für seine hilfreichen Ratschläge und Hinweise und für seine Freundschaft.

allen Vertiefungspraktikanten, Diplomanden und Master-Studenten die zum Gelingen dieser Arbeit beitrugen. Namentlich möchte ich an dieser Stelle Frau M. Sc. Thi Thu Hang Nguyen und Herrn Dipl.-Ing. Stephan Urfels nennen.

Frau Dipl.-Ing. Andrea Soler und Herrn Dipl.-Ing. Heiner Busch für die gute Zusammenarbeit sowie die Durchsicht dieser Arbeit und die Korrekturvorschläge.

den Mitarbeitern der Werkstätten des Instituts für die schnelle und zuverlässige Durchführung der zahlreichen Arbeiten.

den Mitarbeitern des Arbeitskreises Vogel für ihre stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft und insbesondere die positive Arbeitsatmosphäre.

der *Lonza AG* für die finanzielle Unterstützung sowie die Durchführung der analytischen Messungen.

Abschließend gilt mein herzlichster Dank meinen Eltern und meinem Bruder, die mir immer zur Seite stehen und so dies alles erst ermöglicht haben.

---

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1.</b>	<b>EINLEITUNG</b>	<b>1</b>
<b>2.</b>	<b>STAND DES WISSENS</b>	<b>8</b>
<b>2.1.</b>	<b>Nah- und überkritisches Wasser (<i>SCW</i>)</b>	<b>8</b>
2.1.1.	Allgemeines	8
2.1.2.	Physikalisch-chemische Eigenschaften	10
2.1.3.	Anwendungsbereiche	14
2.1.4.	Löslichkeit von Salzen in <i>SCW</i>	17
2.1.5.	Verhalten von Ammoniak/Säure-Mischungen in nah- und überkritischem Wasser	18
2.1.5.1.	<i>Dissoziationskonstanten</i>	18
2.1.5.2.	<i>Konzentrationsberechnungen</i>	21
2.1.5.3.	<i>Korrosion</i>	23
<b>2.2.</b>	<b>Ausgewählte Umsetzungen in heißen wässrigen Medien</b>	<b>25</b>
2.2.1.	Dehydratisierung von Glycerol	25
2.2.2.	Ammonolyse von Essigsäure	31
<b>2.3.</b>	<b>Acrolein</b>	<b>36</b>
2.3.1.	Eigenschaften	36
2.3.2.	Herstellungs- und Verwendungsmöglichkeiten	37
2.3.3.	Reaktionen	39
<b>2.4.</b>	<b>3-Methylpyridin</b>	<b>42</b>
2.4.1.	Eigenschaften und Verwendung	42
2.4.2.	Industrielle Herstellungsverfahren	43
2.4.3.	Herstellung in wässrigen Medien	47
2.4.4.	Reaktionsmechanismen der 3-Methylpyridin-Synthese	48
<b>2.5.</b>	<b>Acetonitril</b>	<b>53</b>
2.5.1.	Eigenschaften und Verwendung	53
2.5.2.	Herstellungsmöglichkeiten	54

<b>3.</b>	<b>EXPERIMENTELLES</b>	<b>56</b>
<b>3.1.</b>	<b>Versuchsapparaturen</b>	<b>56</b>
3.1.1.	BSTR-Apparaturen	56
3.1.2.	Kontinuierliche Hochdruckapparaturen	58
3.1.2.1.	<i>Einsträngige Strömungsrohrapparatur</i>	58
3.1.2.2.	<i>Zweisträngige Strömungsrohrapparatur</i>	59
<b>3.2.</b>	<b>Durchführung der Versuche</b>	<b>63</b>
<b>3.3.</b>	<b>Analytiksysteme</b>	<b>66</b>
<b>3.4.</b>	<b>Auswertung der Analysenergebnisse</b>	<b>72</b>
<b>4.</b>	<b>ERGEBNISSE UND DISKUSSION</b>	<b>74</b>
<b>4.1.</b>	<b>Herstellung von 3-Methylpyridin</b>	<b>75</b>
4.1.1.	Allgemeines	75
4.1.2.	Vorversuche	79
4.1.3.	Acrolein zu 3-Methylpyridin	83
4.1.3.1.	<i>Temperatur- und Druckeinfluss</i>	84
4.1.3.2.	<i>Einfluss verschiedener Ammoniumsalze</i>	90
4.1.3.3.	<i>Einfluss verschiedener Zusätze</i>	95
4.1.3.4.	<i>Einfluss verschiedener Ammoniak-Quellen</i>	99
4.1.3.5.	<i>Einfluss von Edukt- und Ammoniumsalz-Konzentration</i>	100
4.1.3.6.	<i>Stabilitätsmessungen</i>	104
4.1.3.7.	<i>Aufarbeitung der Reaktionslösung</i>	106
4.1.4.	Glycerol zu 3-Methylpyridin	107
<b>4.2.</b>	<b>Herstellung von Acetonitril</b>	<b>111</b>
4.2.1.	Allgemeines	111
4.2.2.	Vorversuche	112
4.2.3.	Acetamid zu Acetonitril	114
4.2.3.1.	<i>Temperatureinfluss</i>	114
4.2.3.2.	<i>Druckeinfluss</i>	121
4.2.3.3.	<i>Einfluss der Edukt-Konzentration</i>	124
4.2.3.4.	<i>Einfluss verschiedener Zusätze</i>	126
4.2.3.5.	<i>Einfluss verschiedener Ammoniumsalze</i>	129

---

4.2.3.6.	<i>Stabilitätsmessungen</i>	131
4.2.3.7.	<i>Aufarbeitung der Reaktionslösung</i>	132
4.2.3.8.	<i>Thermodynamische und mechanistische Erklärung des Reaktionsverhaltens</i>	132
4.2.4.	Ammoniumacetat zu Acetonitril	136
4.2.5.	Verfahrensvorschlag	138
<b>5.</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>141</b>
<b>6.</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>145</b>
<b>7.</b>	<b>ANHANG</b>	<b>152</b>
7.1.	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	152
7.2.	Abbildungsverzeichnis	155
7.3.	Tabellenverzeichnis	162
7.4.	Liste der verwendeten Chemikalien	164
7.5.	Zusätzliche Analytiksysteme	165
7.6.	Messdaten	166
7.6.1.	Acrolein zu 3-Methylpyridin	166
7.6.2.	Glycerol zu 3-Methylpyridin	175
7.6.3.	Acetamid zu Acetonitril	177
7.6.4.	Ammoniumacetat zu Acetonitril	183

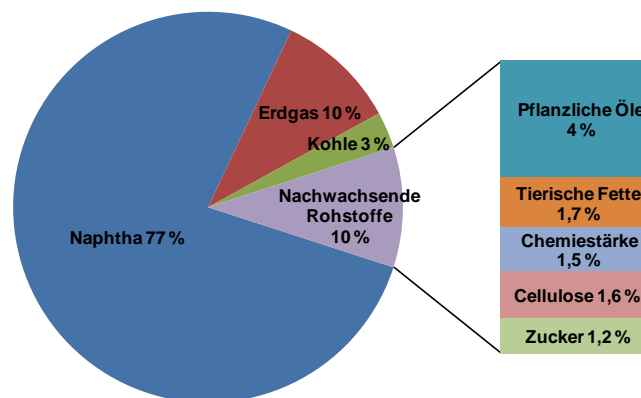


---

## 1. Einleitung

---

Nachwachsende Rohstoffe haben eine lange Tradition in der chemischen Industrie, sie sind aber im Industriezeitalter durch den Einsatz von Kohle, Erdöl und Erdgas beinahe in Vergessenheit geraten. Ressourcenverknappung, Treibhauseffekt, Bevölkerungswachstum und das Streben nach einer nachhaltigen Entwicklung haben das Interesse an nachwachsenden Rohstoffen für die energetische und stoffliche Nutzung in Industrie und Forschung wieder neu geweckt. Während bis 1950 Kohle der Basisrohstoff für die Herstellung chemischer Produkte war, beruht heute die chemische Produktion im Wesentlichen auf Erdöl und Erdgas. In Deutschland beträgt der Anteil an nachwachsenden Rohstoffen am Rohstoffverbrauch der chemischen Industrie derzeit etwa zehn Prozent (s. Abbildung 1-1) [Hir-2006]. Allerdings schätzt der Verband der europäischen Industrie, dass dreißig Prozent der Rohstoffe bis zum Jahr 2025 aus Biomasse hergestellt werden könnten [Lin-2009]. So gehören die Entwicklung nachhaltiger Prozesse und die Adaption biobasierter Wertschöpfungsketten („Bioraffinerien“) an die bestehenden Produktlinien auf Basis fossiler Rohstoffe zu den größten Herausforderungen unserer Zeit.

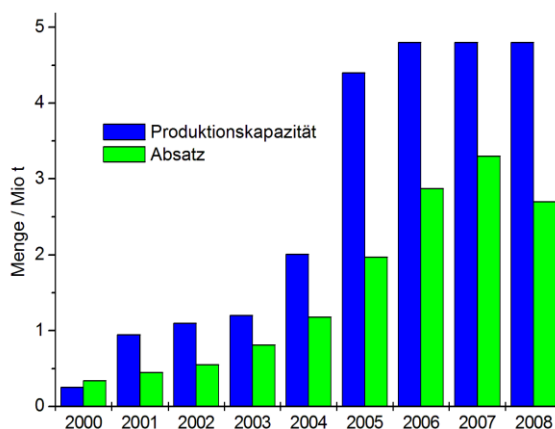


**Abbildung 1-1:** Aufteilung der Rohstoffe in der chemischen Industrie [Hir-2006].

Die stoffliche Verwendung von natürlichen Ölen und Fetten ist vor allem auf die Nutzung als Schmierstoffe beschränkt. Hingegen wird der größte Anteil dieser biobasierten Produkte zur energetischen Nutzung im Kraftstoffsektor verwendet. Seit dem Beginn dieses Jahrzehnts wurden regulatorische Rahmenbedingungen seitens der Politik geschaffen, die die Produktion und den Einsatz von Biokraftstoffen vorantrieben. Die EU-Direktive 2003/30/EC von Mai 2003 forderte zum Beispiel die Sicherstellung durch die EU-Mitgliedsstaaten, dass ab 31. Dezember 2005 mindestens 2 % und bis zum 31. Dezember 2010 mindestens 5,75 % der zum Transport bestimmten Kraftstoffe aus erneuerbaren Quellen stammen sollten [Eur-2003]. So wurden in Deutschland in den letzten Jahren die weltweit führenden Biodiesel-Produktionskapazitäten

durch Milliardeninvestitionen aufgebaut [Vdb-2010]. Allerdings kam es aufgrund der schrittweisen Aufhebung der steuerlichen Begünstigungen und den steigenden Rohstoffkosten zu erheblichen Absatzeinbußen bei Biodiesel im Jahre 2008, so dass die Wettbewerbsfähigkeit gefährdet ist.

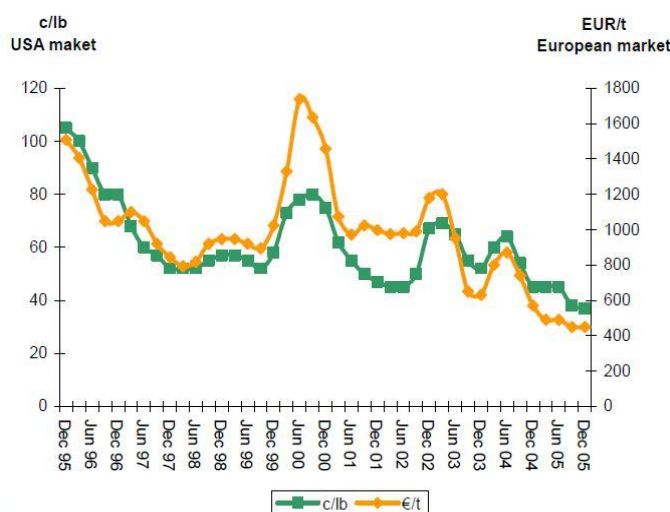
Abbildung 1-2 verdeutlicht den starken Anstieg der Biodiesel-Produktionskapazitäten in Deutschland in den letzten Jahren sowie den Einbruch des Absatzes.



**Abbildung 1-2:** Produktion und Absatz von Biodiesel in Deutschland in den Jahren 2000-2008 [Vdb-2010].

Einen Beitrag zur Rentabilität der Biodiesel-Produktion könnte die stoffliche Verwertung des Koppelproduktes Glycerol leisten. Glycerol, das als Bestandteil aller Fette und Öle seit jeher eine Schlüsselrolle im fettchemischen Verbundsystem einnimmt, fällt zwangsläufig bei der Neutralölverseifung sowie bei der Spaltung und Umesterung von Fetten und Ölen an. So entsteht bei der Herstellung von Biodiesel durch Umesterung mit Methanol pro drei Mol Biodiesel ein Mol Glycerol bzw. 10 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) des entstehenden Biodiesels. Der größte Teil des in der Welt produzierten Glycerols und seiner Derivate geht heute in die kosmetische und pharmazeutische Industrie, in die Nahrungswirtschaft und die Tabakindustrie sowie in die Kunststoffproduktion [Pag-2007]. Der derzeitige Weltverbrauch kann mit etwa 750 000 Tonnen pro Jahr beziffert werden [Chr-2010]. Aufgrund der stetig steigenden Biodiesel-Produktion und den beschränkten Einsatzmöglichkeiten in den herkömmlichen Verbraucherindustrien entstand jedoch ein Überangebot an Glycerol, welches Auswirkungen auf seinen Marktpreis hatte (Abbildung 1-3). So ist der Preis zwischen den Jahren 2000 und 2005 in Europa etwa um die Hälfte gefallen (Dezember 2000: etwa  $1000 \text{ € t}^{-1}$ ; Dezember 2005: etwa  $500 \text{ € t}^{-1}$ ) [Ole-2005].

Diesen Trend könnte die zusätzliche Produktion von Glycerol als Nebenprodukt der industriellen Bio-Ethanol-Produktion verstärken. Mit erwarteten Produktionsmengen in den USA bis 2020 von  $30 \cdot 10^9 \text{ L a}^{-1}$  soll Bio-Ethanol den Hauptanteil der Biokraftstoffe einnehmen [Soa-2006].



**Abbildung 1-3:** Preisentwicklung des Glycerols (99,7 % (g g<sup>-1</sup>)) in Europa und den USA zwischen 1995 und 2005 [Ole-2005].

Die effektive Verarbeitung dieses wertvollen oleochemischen Grundstoffes unter Einbeziehung von ökonomischen, ökologischen und sozialen Aspekten zu neuen Produkten ist somit Ziel der aktuellen Forschung und Entwicklung. Hierbei wird im Sinne einer biobasierten Wertschöpfungskette das Nutzungspotential des Glycerols als kostengünstige Plattform- bzw. Basischemikalie zur Herstellung von industriellen Zwischenprodukten eingehend untersucht. Im Bereich der Automobil-, Waschmittel-, Baustoff-, Polymer- und pharmazeutischen Industrie konnten zahlreiche Anwendungsprodukte bereits integriert werden [Pag-2007]. Besonderes Interesse obliegt den Forschungen im Bereich der selektiven Oxidation und Hydrierung an heterogenen Katalysatoren [Cor-2007, Zho-2008]. Die thermische Konversion zu Synthesegas bietet die Möglichkeit der kombinierten Herstellung von *Fischer-Tropsch* Produkten und Methanol und eröffnet die Chance der Etablierung zukünftiger Bioraffinerien [Pag-2007, Soa-2006].

Im Gegensatz zu petrochemischen Rohstoffen erfolgt die Weiterverarbeitung nachwachsender Rohstoffe generell über den Abbau der funktionellen Gruppen. Für die Veredelung von Polyolen wie Glycerol sind daher Dehydratisierungsreaktionen zur Herabsetzung der Überfunktionalisierung besonders geeignet. Durch die hierbei gebildeten linearen Aldehyde erhält man einen Zugang zu einem breiten Spektrum wichtiger chemischer Zwischenprodukte. Im Falle des

---

Glycerols liegt das Augenmerk auf der Dehydratisierung zu Acrolein, welches als bifunktionaler Grundbaustein für vielfältige organische Synthesen Verwendung findet (s. Schema 2-12).

Auf der Suche nach konkurrenzfähigen und umweltverträglichen Reaktionsmedien hat sich nah- und überkritisches Wasser für diese Reaktionsklasse als prädestiniert erwiesen [Brö-1999]. Wasser unter hohen Temperaturen und hohem Druck besitzt gegenüber herkömmlichen organischen Lösemitteln vor allem den Vorteil, dass Lösemitteleigenschaften wie z.B. Acidität oder Polarität über die Prozessparameter gesteuert werden können. Diese besonderen Stoffeigenschaften von Wasser im nah- und überkritischen Bereich führen dazu, dass der Reaktionsablauf optimierbar ist, ohne das Medium zu wechseln [Eld-1996]. Die Dehydratisierung von Glycerol zu Acrolein in besagtem Reaktionsmedium mit oder ohne Zusatz von Katalysatoren wird durch Probleme der Ausbeuteoptimierung infolge der schnellen Abreaktion des Acroleins begleitet [Büh-2002, Ott-2005]. Zudem stellt die Reaktivität und Toxizität der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung eine große Herausforderung hinsichtlich der Handhabung, Lagerung und den Transport dar. So ist die schnelle Weiterverarbeitung des Acroleins zu weiteren technisch wichtigen Zwischenprodukten wünschenswert.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Wertschöpfungskette ausgehend von Glycerol um eine weitere Veredelungsstufe durch Umsetzung von Acrolein zu 3-Methylpyridin, einem wichtigen Zwischenprodukt der chemischen Industrie, erweitert. Für die Umsetzung wurde im Speziellen die Anwendung von Wasser unter hohem Druck und hohen Temperaturen als Reaktionsmedium untersucht. Die Schwerpunkte der Untersuchungen lagen auf der Bestimmung der optimalen Prozessparameter bezüglich der Raum-Zeit-Ausbeute des Pyridin-Derivats ausgehend von Acrolein und der Adaption der erhaltenen Erkenntnisse in ein Verfahren ausgehend von Glycerol.

Die Umsetzungen zum 3-Methylpyridin erfolgten in diversen hochdruckgeeigneten Apparaturen (Batch, Strömungsrohr) (s. Kapitel 3.1) unter Variation der Prozessparameter wie Temperatur, Druck und Verweilzeit. Dazu wurden kommerziell erhältliches Acrolein als auch *in-situ* generiertes Acrolein eingesetzt und das Umsatz-, Selektivität- und Ausbeuteverhalten bestimmt und optimiert. Als Ammoniak- bzw. Stickstoffquelle wurden hauptsächlich verschiedene Ammoniumsalze verwendet, die sowohl als reine wässrige Lösungen unterschiedlicher Konzentration als auch in Mischungen mit Säuren, Basen oder weiteren Salzen eingesetzt wurden. Zusätzlich kamen auch Amide zum Einsatz.

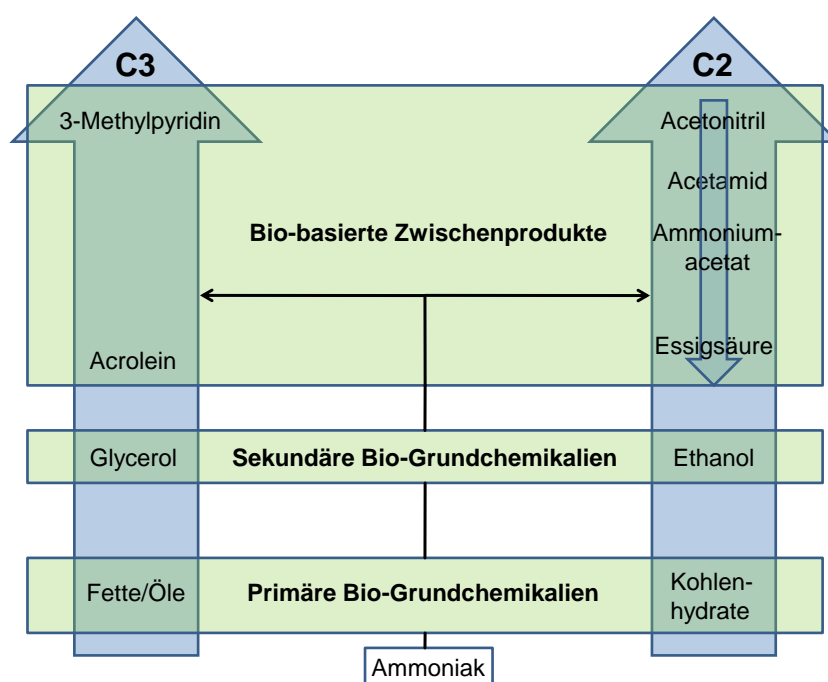
---

Für die Herstellung von Plattformchemikalien bieten sich neben Ölen und Fetten insbesondere Kohlenhydrate wie Zucker, Stärke oder Cellulose an. Aufbauend auf Glucose, welches durch Spaltung der Polysaccharide erhalten werden kann, lassen sich durch Kombination von biotechnologischen und chemischen Verfahren ein breites Spektrum von Synthesebausteinen herstellen. So kann z.B. durch alkoholische Gärung, einer der ältesten bekannten chemischen Prozesse, Ethanol aus Kohlenhydraten gewonnen werden. Dieses sog. Bio-Ethanol hat als hochwertiger Bio-Kraftstoff in weiten Teilen der Welt Methyl-tert-butylether (MTBE) als Oxygenat und Antiklopfmittel ersetzt. Vor allem in den USA und Brasilien bestehen große Kapazitäten für die Erzeugung von Bio-Ethanol mit einer steigenden Tendenz der Produktionskapazitäten. Allein in den USA werden in 180 Bioethanol-Anlagen 43,2 Mio. m<sup>3</sup> pro Jahr produziert, wobei sich 2009 13 Anlagen mit einer jährlichen Kapazität von weiteren 5 Mio. m<sup>3</sup> im Aufbau befanden [Eth-2009]. Hierbei unterscheidet man bei Bio-Ethanol zwischen Bio-Kraftstoffen der ersten und zweiten Generation. Während Bio-Kraftstoffe der ersten Generation mittels konventioneller Technologien aus zucker- oder stärkehaltigen Pflanzen hergestellt werden, sind neue Technologien in der Lage Bio-Ethanol aus lignocellulosehaltigen Rohstoffen zu erzeugen, um eine direkte Konkurrenz zur Nahrungs- und Futtermittelherstellung zu vermeiden.

Neben der energetischen Nutzung kann Bio-Ethanol auch als C<sub>2</sub>-Synthesebaustein zum Aufbau neuer Chemikalienstammbäume genutzt werden. Eine Reihe klassischer Verfahren zur Herstellung chemischer Zwischenprodukte aus Ethanol sind seit langem bekannt und besitzen einen hohen Grad an technischer Reife. Besonderes Interesse obliegt hierbei der direkten Umsetzung von rohem Bio-Ethanol in wässriger Phase mit einem Ethanol-Anteil von 8 - 10 % (L L<sup>-1</sup>) [Len-2005]. So entsteht bei der biotechnologischen bzw. fermentativen Umsetzung mit Bakterien der Gattungen *Acetobacter* oder *Gluconobacter* Essigsäure, wobei Ethanol durch eine sogenannte subterminale Oxidation über Acetaldehyd in Essigsäure umgewandelt wird [Sch-2006]. Nachteilig bei diesem Verfahren sind die geringen Ausbeuten an Essigsäure sowie die kostenintensive Aufbereitung des Produktgemisches [Che-2010]. Bei der heterogen katalysierten Oxidation von wässrigen Ethanol-Lösungen an Gold-Katalysatoren konnten hingegen Ausbeuten von 90-95 % an Essigsäure bei moderaten Temperaturen und Drücken erreicht werden [Jor-2007]. Somit ist es möglich, Essigsäure in die regenerative und kostengünstige Wertschöpfungskette zu integrieren und diesen als „building block“ für weitere chemische Zwischenprodukte zu nutzen.

Als eines der wichtigsten Intermediate der chemischen Industrie besitzt Essigsäure ein breites Anwendungsspektrum. Während mehr als 65 % der Weltproduktion in den Kunststoffbereich gehen, werden weitere 10 % für die Herstellung von Essigsäureanhydrid, Acetanilid, Essigsäurechlorid und Ammoniumacetat genutzt. Letzteres wird Industriell durch Neutralisation von Essigsäure mit Ammoniumcarbonat oder durch Einleitung von Ammoniak in Eisessig hergestellt [Che-2010].

Folgende Übersicht illustriert den Vergleich der Biomasse-basierten Wertschöpfungsketten im Hinblick auf die für die vorliegende Arbeit relevanten Beispiele.



**Abbildung 1-4:** Biomasse-basierte Wertschöpfungsketten (ausgewählte Beispiele).

Im Sinne der C2-Veredelungskette wurde in der vorliegenden Arbeit das Reaktionsverhalten von Ammoniumacetat in nah- und überkritischem Wasser näher betrachtet. Der Fokus der Untersuchungen lag auf der Optimierung der Prozessbedingungen hinsichtlich der Bildung von Acetonitril, das vor allem als Lösemittel industrielle Verwendung findet. Als Edukt kam neben Ammoniumacetat vor allem Acetamid zum Einsatz, welches als Zwischenstufe der Acetonitril-Herstellung aus dem Ammoniumsalz gebildet wird und im Gleichgewicht mit dem Salz und dem Nitril vorliegt (s. Abbildung 1-4).

Großtechnisch fällt Acetonitril als Nebenprodukt der Acrylnitril-Herstellung an, wodurch zwangsläufig auch der Preis und die Verfügbarkeit an die Produktion von Acrylnitril bzw.

---

Polyacrylnitril gekoppelt sind. Während der Finanz- und Wirtschaftskrise der Jahre 2008 und 2009 kam es zu einem starken Rückgang der Nachfrage nach Kunstfasern und somit zu einer Drosselung der Polyacrylnitril-Produktion. Aufgrund des bestehenden hohen Bedarfs an Acetonitril stieg dessen Preis in den darauf folgenden Jahren überproportional an. Zur Gewährleistung eines konstanten Angebotes und Minderung der Marktpreis-Schwankungen ist die Entwicklung alternativer Prozesse und Syntheserouten auf Basis von nachwachsenden Rohstoffen unerlässlich.

Die Ergebnisse der Untersuchung zur Bildung von Acetonitril in Wasser unter hohen Temperaturen und hohen Drücken aus unterschiedlichen Edukten oder Eduktgemischen werden vorgestellt. Dazu wurden in geeigneten Hochdruckapparaturen (Batch, Strömungsrohr) die Prozessparameter Temperatur, Druck, Konzentration sowie Verweilzeit variiert und das Umsatz-, Selektivitäts- und Ausbeuteverhalten bestimmt und optimiert. Die Messungen fanden sowohl ohne Zusätze, als auch in Gegenwart von Essigsäure oder Ammoniak statt.

---

## 2. Stand des Wissens

---

Die Literaturübersicht beginnt mit der Vorstellung des Wassers als Reaktionsmedium im nah- und überkritischen Zustand. Hierbei wird der Fokus auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften des reinen Lösungsmittels, sowie auf das Löslichkeits- und Reaktionsverhalten wässriger Salzlösungen gelegt. Es folgt die Vorstellung ausgewählter stofflicher Umsetzungen in heißen wässrigen Medien mit besonderem Augenmerk auf Dehydratisierungs- und Hydrolysereaktionen. Abschließend werden Acrolein als „building block“ sowie die technisch wichtigen stickstoffhaltigen Zwischenprodukte 3-Methylpyridin und Acetonitril näher beschrieben.

### 2.1. Nah- und überkritisches Wasser (*SCW*)

#### 2.1.1. Allgemeines

Der Aggregatzustand eines reinen Fluides hängt von den Parametern Temperatur und Druck ab. Die Temperatur hat einen Einfluss auf die kinetische Energie der Teilchen und der Druck auf die Dichte und somit den intermolekularen Abständen der Teilchen. Ein Fluid befindet sich im flüssigen Zustand, wenn die Energie der intermolekularen Wechselwirkungen größer als die kinetische Energie der Moleküle ist. Ein Gas liegt vor, wenn die kinetische Energie gegenüber den intermolekularen Kräften dominiert.

Beide Phasen werden über die Dampfdruckkurve voneinander getrennt. Diese verläuft bis zum kritischen Punkt, in dem die physikalischen Größen beider Phasen identisch werden und die Phasengrenze verschwindet. Oberhalb der kritischen Temperatur  $T_c$  kann eine Kondensation der Substanz durch isotherme Kompression und Einstellung flüssigkeitsähnlicher Dichten nicht erfolgen. Dieser Zustand einer Substanz oberhalb seiner kritischen Temperatur  $T_c$  und ihres kritischen Druckes  $p_c$  wird als überkritisch bezeichnet.

Der kritische Punkt von Wasser befindet sich bei 374 °C und 22,1 MPa. In Abbildung 2-1 ist das Phasendiagramm von Wasser mit den Phasenbezeichnungen in den jeweiligen Druck- und Temperaturbereichen dargestellt. Am Schnittpunkt der Phasengrenzlinien befindet sich der Tripelpunkt bei 0,01 °C und 611 Pa.



Beim Übergang in den kritischen Zustand wird eine schnelle Neupositionierung der Wassermoleküle unter Aufrechterhaltung eines gewissen Ordnungsprinzips ähnlich dem des flüssigen Zustandes beobachtet. Diese lokale Struktur des Fluides sowie deren Dynamik korrelieren mit den für chemische Reaktionen wichtigen physikalischen Stoffeigenschaften wie der Dichte, Viskosität, Diffusivität und thermischen Leitfähigkeit. Diese können zusammen mit den Lösungsmiteileigenschaften (Dielektrizitätskonstante, Ionenprodukt, Wasserstoffbrückenbindungen) durch Änderung des Druckes und der Temperatur in weiten Bereichen gezielt variiert werden. In Kapitel 2.1.2. wird auf die  $pT$ -Abhängigkeit einiger ausgewählter physikalisch-chemischer Eigenschaften des Wassers näher eingegangen.

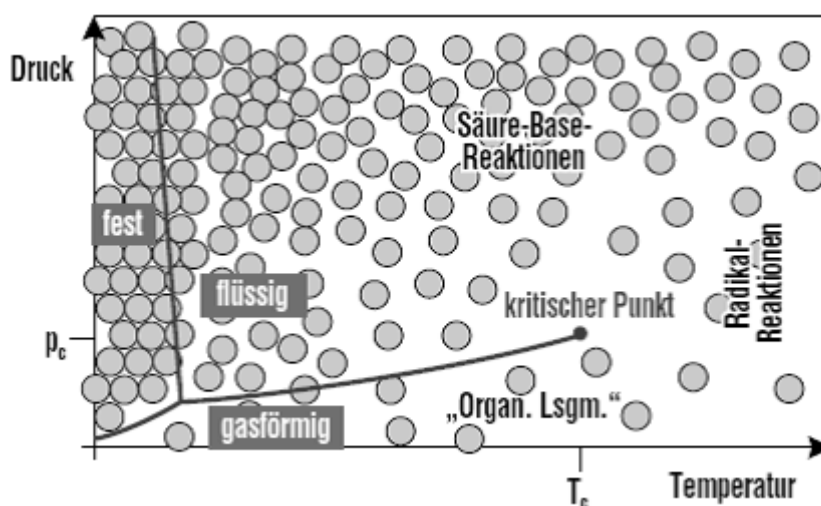


Abbildung 2-1:  $pT$ -Diagramm von Wasser [Kru-2001].

Typische Größenordnungen einiger physikalischer Parameter für Fluide in verschiedenen Aggregatzuständen sind in Tabelle 2-1 vergleichend dargestellt. Während die Dichte eines Fluides im überkritischen als flüssigkeitsähnlich betrachtet werden kann, können die Werte für den Selbstdiffusionskoeffizient und die dynamische Viskosität als gasähnlich eingestuft werden.

Tabelle 2-1: Größenordnungen verschiedener physikalischer Eigenschaften eines Fluides in verschiedenen Aggregatzuständen [Eld-1996, Sch-1994].

	Dichte $\rho / \text{g cm}^{-3}$	Selbstdiffusions- koeffizient $D / \text{m}^2 \text{s}^{-1}$	dynamische Viskosität $\eta / \text{mPa s}$
Gas	$10^{-3}$	$10^{-5}$	0,01
SCF	0,2 - 0,8	$10^{-7}$	0,01 - 0,09
Flüssigkeit	1	$10^{-9}$	1

---

Somit vereinen *SCFs* die Vorteile einer Flüssigkeit (hohe Dichte ist gleichbedeutend mit hoher Teilchenkonzentration) mit den Transporteigenschaften eines Gases (geringe Viskosität und hohe Diffusivität). Vor allem bei diffusionskontrollierten Reaktionen kann dadurch eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit in kleineren Reaktoren und somit eine höhere Raum-Zeit-Ausbeute erreicht werden [Aki-2002].

Die Variierbarkeit der physikalischen Eigenschaften durch Temperatur- und Druckänderung hat Einfluss auf folgende reaktionstechnische Aspekte:

- Einstellung des Diffusionskoeffizienten kann in komplexen Reaktionsnetzen den geschwindigkeitsbestimmenden Transportschritt und somit die Selektivitäten ändern.
- Insbesondere bei kinetisch kontrollierten Reaktionen haben die Lösemitteleigenschaften und hierbei vor allem die Dielektrizitätskonstante starken Einfluss auf die Aktivierungsenergie und somit die Geschwindigkeit der Reaktion.
- Reaktionen in homogener Phase sind durch Änderung der Lösemitteleigenschaften zu realisieren. Vor allem Gase und organische Moleküle lassen sich in überkritischen Fluiden gut lösen. Leichte Separation bzw. Einsparung eines zweiten Lösemittels sind zusätzliche Vorteile.
- Unter Normalbedingungen (*STP*) säurekatalysiert ablaufende Reaktionen können durch Adaption der Dissoziationskonstante unter milderen Bedingungen durchgeführt werden.

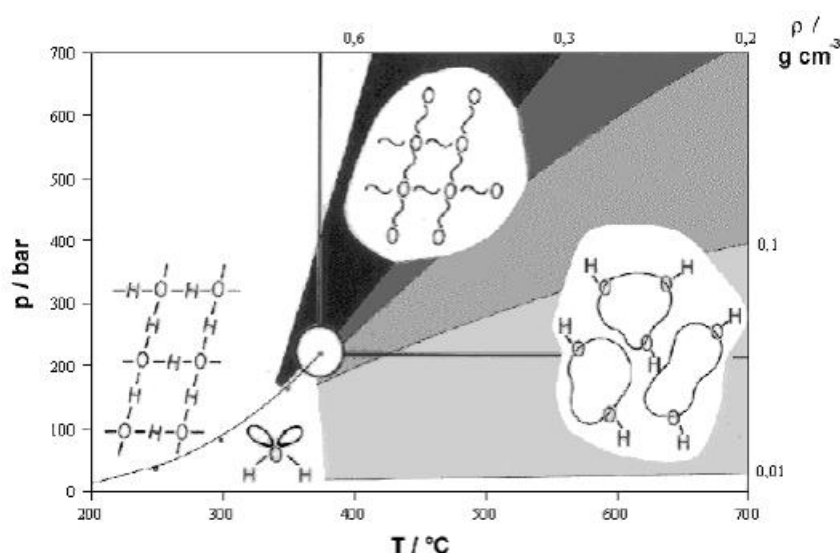
### 2.1.2. Physikalisch-chemische Eigenschaften

Die Kenntnis über die Struktur des Wassers ist für das Verständnis seiner physikalischen Eigenschaften von entscheidender Bedeutung. Daher wird zunächst auf die temperatur- und dichteabhängige Strukturänderung des Wassers eingegangen und anschließend wichtige ausgewählte Stoffeigenschaften kurz dargestellt.

#### *Wasserstoffbrückenbindungen*

Während Wasser im gasförmigen Zustand als Monomer vorliegt, bilden Wassermoleküle ausgehend von hexagonalem Eis Ih eine dreidimensionale Struktur aus Wasserstoffbrückenbindungen. Ein Sauerstoffatom wird dabei tetraedrisch von vier weiteren umgeben. Die Wasserstoffatome befinden sich entlang der Sauerstoff-Sauerstoff-Achsen [Wei-2002]. Eine Erhöhung der Temperatur führt zur Deformation der Wasserstoffbrückenbindungen hinsichtlich Bindungslänge und -winkel. Auch nehmen die Anzahl

der Bindungen sowie ihre Lebensdauer mit steigender Temperatur und geringerer Dichte ab [Boe-2004]. Am kritischen Punkt sind etwa noch 35 - 40 % der bei STP vorhandenen Wasserstoffbrücken vorhanden [Hof-1998]. Bei Dichten kleiner als  $0,1 \text{ g cm}^{-3}$  zeigen Raman-spektroskopische Aufnahmen das vollständige Aufbrechen der Bindungen und Bildung von Wasserclustern mit freien OH-Gruppen [Iku-1998, Klo-1986]. Die Cluster bestehen zumeist aus drei bis fünf Molekülen, wobei in geringerem Anteil auch größere Cluster vorliegen [Miz-1996]. Das Fehlen des Wasserstoffbrückennetzes führt zu stärkeren Translations- und Rotationsbewegungen und somit zu einer höheren Selbstdiffusion des Wassers. Abbildung 2-2 stellt die Korrelation der Wasserstruktur mit der Dichte schematisch dar.

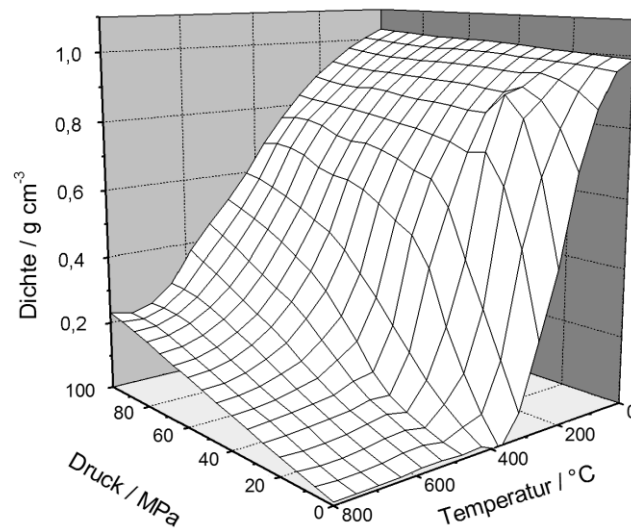


**Abbildung 2-2:** Dichteabhängige Strukturänderung des Wassers im Phasendiagramm (schematisch) [Ott-2005].

### Dichte

Die Dichte nimmt mit steigendem Druck zu und mit steigender Temperatur ab, wobei der Gradient der Abnahme um den kritischen Punkt am höchsten ist. Bei 30 MPa weist die Kurve bei der kritischen Temperatur einen Wendepunkt auf. Die Eigenschaften können im überkritischen Bereich dem eines Gases oder einer Flüssigkeit angepasst werden, da hier eine einheitliche Phase vorliegt. Dies ist im Zweiphasengebiet nicht möglich, da sich dort ein Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit- und Gasphase befindet. In Abbildung 2-3 ist der Verlauf der Dichte von Wasser als Funktion der Temperatur und des Druckes dargestellt.

Die folgenden physikochemischen Eigenschaften werden stark von der Dichte beeinflusst und können demnach durch Variation des Druckes und der Temperatur verändert werden.



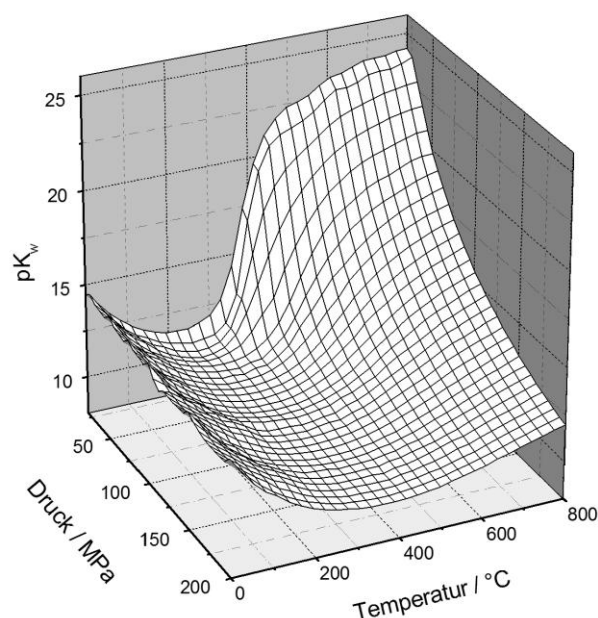
**Abbildung 2-3:** Darstellung der Dichte von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [Haa-1984].

### Dissoziationskonstante

Eine weitere Eigenschaft, die durch Druckvariation eingestellt werden kann, ist die Dissoziationskonstante  $K_W$ , welche das Gleichgewicht der Dissoziation von Wasser beschreibt. Je größer  $K_W$  ist, desto mehr Wassermoleküle dissoziieren bzw. mehr Hydroxid- und Hydroniumionen liegen vor. Bei *STP* beträgt das Ionenprodukt  $K_W = 1,0 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ L}^{-2}$  bzw.  $\text{p}K_W = 14$ . Bei konstantem Druck nimmt die Dissoziationskonstante von Wasser zunächst mit steigender Temperatur zu und der  $\text{p}K_W$ -Wert somit ab. In der Nähe der kritischen Temperatur ist es um ca. drei Größenordnungen größer als bei *STP* (s. Abbildung 2-4). Ab einer Temperatur von ca. 350 °C fällt  $K_W$  sprunghaft ab. Bei Dichten kleiner als ca.  $0,1 \text{ g cm}^{-3}$  nimmt die Dissoziationskonstante Werte an, die bis zu zehn Größenordnungen kleiner sind als der Wert bei Standardbedingungen [Aki-2002]. Hingegen sinkt bei isothermer Kompression der  $\text{p}K_W$  stetig.

Die erhöhte Eigendissoziation des Wassers mit steigender Temperatur wird durch ihren endothermen Charakter begründet, während die starke Abnahme oberhalb  $T_c$  aus der geringeren Fähigkeit des Fluids ionische Spezies zu solvatisieren und zu stabilisieren resultiert.

Durch das Vorliegen der erhöhten Konzentration an Hydroxid- und Hydroniumionen stellt nah- und überkritisches Wasser ein geeignetes Medium für säure- und basenkatalysierte Reaktionen dar. Viele dieser Reaktionen können mit weniger Zugabe oder sogar ganz ohne Zusatz der entsprechenden Säure oder Lauge hinreichend schnell verlaufen.



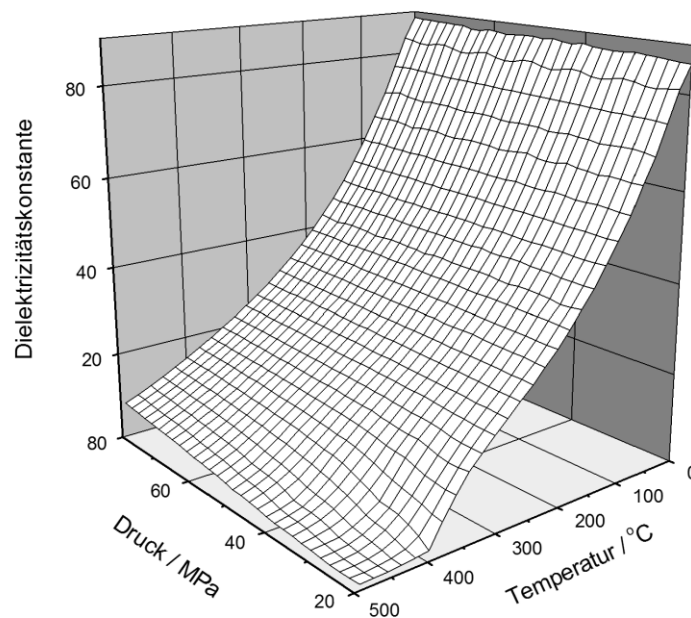
**Abbildung 2-4:** Darstellung des  $pK_w$ -Wertes von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [Mar-1981].

#### *Dielektrizitätskonstante*

Die relative Dielektrizitätskonstante  $\epsilon_r$  ist ein Maß für die Polarität eines Lösungsmittels. Wasser bei *STP* hat einen  $\epsilon_r$ -Wert von 78,5 und ist somit ein gutes Lösungsmittel für Elektrolyte und polare Substanzen. Mit zunehmender Temperatur und fallender Dichte sinkt die relative Dielektrizitätskonstante kontinuierlich (s. Abbildung 2-5) aufgrund der verminderten Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen. In der Nähe der kritischen Temperatur beträgt der Wert etwa 20 und ist vergleichbar mit Werten von bei *STP* leicht polaren Substanzen wie Aceton. Wird die Temperatur weiter erhöht ( $T > T_c$ ), erreicht die relative Dielektrizitätskonstante von Wasser den Werte-Bereich von unpolaren organischen Lösungsmitteln.

Durch Variation der Temperatur und des Druckes lässt sich die Dielektrizitätskonstante über einen großen Bereich ändern und somit die Lösungseigenschaften von nah- und überkritischem Wasser einstellen. Wasser kann sowohl als gutes Lösungsmittel für polare Substanzen und Salze bei *STP* als auch für organische Substanzen im überkritischen Bereich eingesetzt werden.

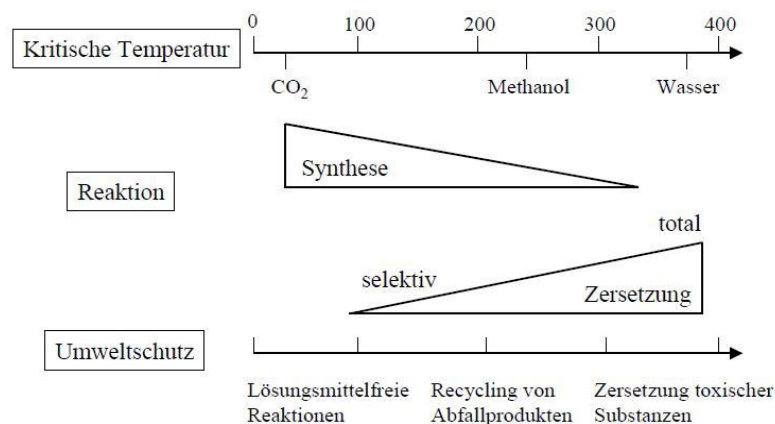
Reaktionen von organischen Substanzen können in überkritischem Wasser durchgeführt werden, die bei *STP* aufgrund von Stofftransportproblemen sehr langsam oder gar nicht ablaufen würden.



**Abbildung 2-5:** Darstellung der Dielektrizitätskonstante von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [Uem-1980].

### 2.1.3. Anwendungsbereiche

Wasser gehört zusammen mit  $\text{CO}_2$  zu den meist eingesetzten überkritischen Fluiden zur Realisierung umweltfreundlicher Prozesse. Der Einsatz eines Fluids in einem bestimmten Reaktionsbereich wird durch die Lösemitteleigenschaften und vor allem den kritischen Daten des jeweiligen Stoffes bestimmt. In Abbildung 2-6 sind die Einsatzbereiche von überkritischem  $\text{CO}_2$ , Wasser und Methanol für chemische Reaktionen dargestellt. Methanol reiht sich mit seinen kritischen Daten zwischen  $\text{CO}_2$  und Wasser ein und soll ebenfalls kurz besprochen werden.



**Abbildung 2-6:** Anwendungsbereiche ausgewählter überkritischer Fluide [Ara-2002].

---

Überkritisches CO<sub>2</sub> (scCO<sub>2</sub>) ist aufgrund seiner geringen kritischen Temperatur von 31,1 °C für organische Synthesen gut geeignet. Zudem ist scCO<sub>2</sub> aufgrund seiner Polarität, die vergleichbar mit Alkanen ist, ein gutes Lösemittel für nicht- oder leichtpolare Substanzen sowie gasförmige Reaktanden. Durch die Zugabe geringer Mengen polarer oder protischer Lösemittel lassen sich die gewünschten Lösemitteleigenschaften weiter einstellen. Somit stellt scCO<sub>2</sub> eine umweltfreundliche und leicht verfügbare Alternative für organische Lösemittel dar, die vor allem bei Extraktionsprozessen Anwendung findet. Die Abtrennung des Lösemittels erfolgt einfach durch Entspannen.

Die Lösemitteleigenschaften von überkritischem Methanol (scMeOH) sind ähnlich denen des SCW während die kritischen Daten ( $T_c = 240\text{ °C}$ ,  $p_c = 8\text{ MPa}$ ) unterhalb denen des Wassers liegen. Somit eignet sich scMeOH sowohl für organische Synthesen als auch für Zersetzungsreaktionen. Beispielhaft für organische Synthesen wären Alkylierungs- und Veresterungsreaktionen zu nennen, wobei das Methanol sowohl als Lösemittel als auch als Reaktand fungiert. Im Gegensatz zum Wasser laufen Zersetzungsreaktionen in scMeOH selektiv ab. Im Bereich des Recycling von Polymerstoffen erfolgt die Spaltung zu den Monomereinheiten und nicht zu den Totalzersetzungsprodukten CO<sub>2</sub> und Wasser.

Aufgrund der hohen kritischen Temperatur ( $T_c = 374\text{ °C}$ ) eignet sich Wasser vor allem als Reaktionsmedium für Zersetzungsreaktionen in der Abfallbeseitigung. Hierbei hat vor allem die **Totaloxidation** von organischen Verbindungen in überkritischem Wasser (SCWO) in den letzten Jahren an Aufmerksamkeit gewonnen. Vorteilhaft gegenüber der klassischen Nassoxidation sind die Umsetzungen in einer homogenen Phase mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten. Diese werden, wie in Kapitel 2.1.2 erwähnt, durch die gute Löslichkeit von organischen Substanzen sowie Gasen wie Sauerstoff als Oxidans erreicht, wobei der Einfluss stofftransportlimitierter Reaktionsschritte auf die Kinetik unterdrückt wird. Zudem dominieren bei hohen Temperaturen, geringen (gasähnlichen) Dichten und Dielektrizitätskonstanten sowie geringer Eigendissoziation des Wassers Radikalkettenmechanismen, wobei jeder Elementarschritt zusätzlich durch die hohe Temperatur beschleunigt wird. Als Beispiel für die technische Anwendung der SCWO sind die Zersetzungen toxischer und biologisch schwer abbaubarer Stoffe (chemische Kampfstoffe, Dioxine, PCBs) zu nennen.

Bei hohen Dichten ( $\rho \geq 0,5\text{ g cm}^{-3}$ ) und relativ hohen Dissoziationskonstanten des Wassers ist die Wahrscheinlichkeit ionischer Reaktion höher, da polare Übergangszustände besser stabilisiert werden können. So verlaufen **Hydrolysen** bei hohen Drücken selektiver zu den

---

Hydrolyseprodukten, wobei Wasser selbst als nukleophil nach einem  $S_N2$ -Mechanismus reagiert [Kle-1990]. Anwendung findet die nichtkatalysierte Hydrolyse in SCW z.B. bei der Rückgewinnung von Monomeren aus Kunststoffabfällen. Auch natürliche Makromoleküle wie Cellulose lassen sich in SCW selektiv zu den Hydrolyseprodukten umsetzen. Darüber hinaus konnten verschiedene aliphatische und aromatische Nitrile ohne Zusätze zu den jeweiligen Amiden und Säuren umgesetzt werden [Dua-2007, Iye-1997, Izz-1997, Izz-1999, Mit-1997, Sar-2010]. Auf die Hydrolyse von Acetonitril wird in Kapitel 2.2.2 näher eingegangen.

Durch die hohe Selbstdissoziation des Wassers nahe des kritischen Punktes werden Reaktionen, welche durch die Dissoziate ( $H^+$  bzw.  $OH^-$ ) katalysiert werden, beschleunigt. Zudem werden bei hohen Dichten und Dielektrizitätskonstanten polare Übergangszustände, die sich während eines ionischen Mechanismus bei einer **Säure-Base Katalyse** bilden, besser stabilisiert. Daher zeigen häufig säurekatalysierte Reaktionen nahe des kritischen Punktes kein *Arrhenius*-verhalten. So verlaufen z.B. Dehydratisierungen von Alkoholen oder Hydrolysen von Estern nahe des kritischen Punktes wesentlich schneller ab, als bei Temperaturen kurz oberhalb [Hen-2004]. Nimmt man jedoch die Protonen-Konzentration aus der Selbstdissoziation des Wassers in Betracht, so zeigen die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten *Arrhenius*-verhalten [Tay-2001].

Ob zusätzliche Mengen an Mineralsäuren notwendig sind, um die Reaktionen zu beschleunigen, hängt von dem Einfluss der Säure auf die Kinetik ab. Hierbei kann die Säure mit verschiedenen Reaktionsordnungen in das Geschwindigkeitsgesetz eingehen, abhängig davon, ob die Protonierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist [Hun-2004]. Diese Katalyseeffekte werden bei der Dehydratisierung von Alkoholen deutlich. Während *tert*-Butanol bereits durch die Protonen aus der Wasser-Dissoziation zum jeweiligen Olefin umgesetzt wird, müssen für die Dehydratisierung von anderen einfachen Alkoholen zusätzliche Mineralsäuren eingesetzt werden.

Katalytische Wirkung auf die Eliminierung von Wasser aus Alkoholen wurde auch für Salze nachgewiesen. Zusatz von  $ZnSO_4$  und  $MgSO_4$  beschleunigen die Reaktion, während  $Na_2SO_4$  den Umsatz vermindert. Zurückgeführt wird dies auf die sauren und basischen Eigenschaften der Salze unter diesen Bedingungen. Darüber hinaus wird auch über Komplexbildung und Herabsetzung der Aktivierungsenergie für den aktivierten Komplex diskutiert [Hen-2004, Ott-2005]. Die Dehydratisierung von Glycerol in SCW mit Zusätzen von Mineralsäuren und Salzen und in reinem Wasser wird in Kapitel 2.2.1 näher diskutiert.



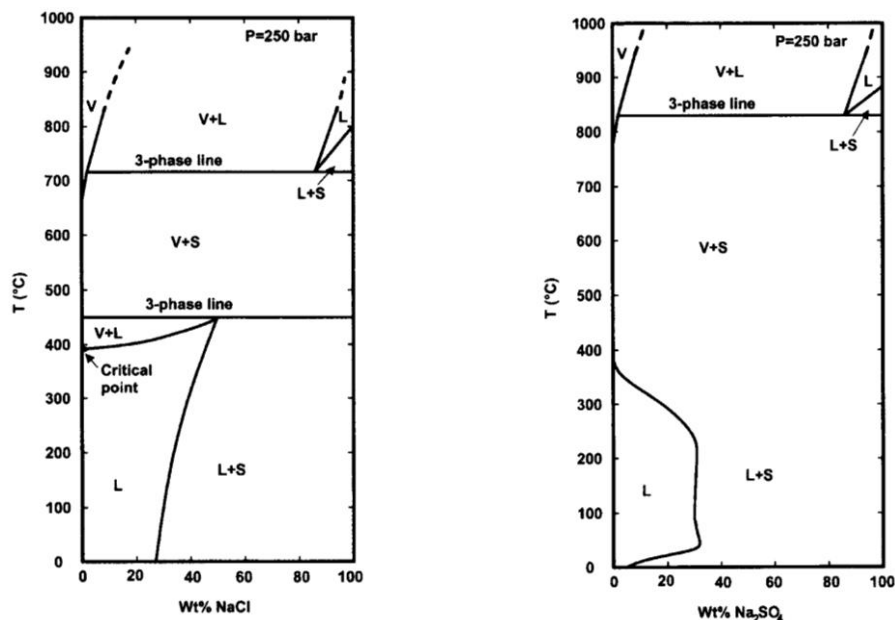
---

#### 2.1.4. Löslichkeit von Salzen in *SCW*

Die Kenntniss über die Löslichkeit von Salzen in *SCW* ist aus reaktionstechnischen Aspekten von entscheidender Bedeutung. Wasser als polares Lösungsmittel (großes  $\epsilon_r$ ) unter *STP* ist in der Lage polare Substanzen wie Salze gut zu lösen, sofern die Solvatationsenergie größer als die Gitterenergie der Salze ist. Durch eine Erhöhung der Temperatur bis über die kritische Temperatur hinaus nimmt die Löslichkeit der meisten Salze stetig zu. Hingegen ist bei einigen Salzen eine Löslichkeitsabnahme ab 150 - 300 °C zu beobachten. Erklärt wird dies durch den teils vollständigen Verlust der Hydrathülle bei diesen Temperaturen und der verminderten Löslichkeit geringer hydratisierter Salze bei höheren Temperaturen [Mar-1975].

Während  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mit steigender Temperatur eine steigende Löslichkeit aufweist ist beispielsweise für  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  eine lineare Abnahme ab 250 °C zu beobachten. Die Löslichkeit sinkt von 22 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) bei *STP* [Ple-2002] auf 1 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) bei 360 °C und 25 MPa [Kha-2004] ab. Würde man die Löslichkeitskurve von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  weiter beobachten, so wäre eine exponentielle Abnahme beim Durchschreiten des kritischen Punktes und wiederum eine lineare Abnahme bei weiterer Temperatursteigerung ersichtlich [Kha-2004].

Eine Klassifizierung binärer und ternärer Salz-Wasser Systeme bei hohen Temperaturen und Drücken wurde von russischen Wissenschaftlern eingeführt [Val-2004]. Hierbei werden binäre Salz-Wasser Systeme je nach Verhalten der gesättigten Lösung am kritischen Punkt nach verschiedenen Typen unterteilt. Typ 1-Systeme zeigen kein „kritisches“ Verhalten und besitzen eine kontinuierliche Phasengrenzlinie zwischen Fest-, Flüssig- und Dampfphase vom eutektischen Punkt des Gemisches bis zum Tripelpunkt des Salzes. Hingegen weisen Typ 2-Systeme eine diskontinuierliche Phasengrenzlinie auf. In der Nähe der kritischen Temperatur ist die Löslichkeit von Typ 1-Salzen hoch, während Typ 2-Salze nur noch im ppm-Bereich löslich sind. Je nachdem ob sich bei hohen Temperaturen zusätzlich eine zweite flüssige Phase bildet, werden die Salze zusätzlich noch in die Untergruppen a-e unterteilt, wobei bei Salzen der Untergruppe a das Phänomen der zwei Flüssigphasen nicht auftritt. Das  $T$ - $\omega$ -Diagramm von NaCl-Wasser als ein klassisches Beispiel für Typ 1a-Systeme ist dem von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Wasser als eines für Typ 2b-Systeme in Abbildung 2-7 gegenübergestellt.



**Abbildung 2-7:**  $T$ - $\omega$ -Diagramme wässriger Lösungen von NaCl und  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  bei 25 MPa [Rav-1964].

Das Phasendiagramm des NaCl-Wasser Systems zeigt zwei Dreiphasengrenzlinien zwischen denen keine flüssige Phase existiert. Im Gegensatz dazu besitzt das Phasendiagramm von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Wasser nur eine Dreiphasenlinie bei höheren Temperaturen. Das gesättigte Fluid zeigt einen kontinuierlichen Übergang vom flüssigähnlichen zum gasähnlichen Verhalten bei steigender Temperatur.

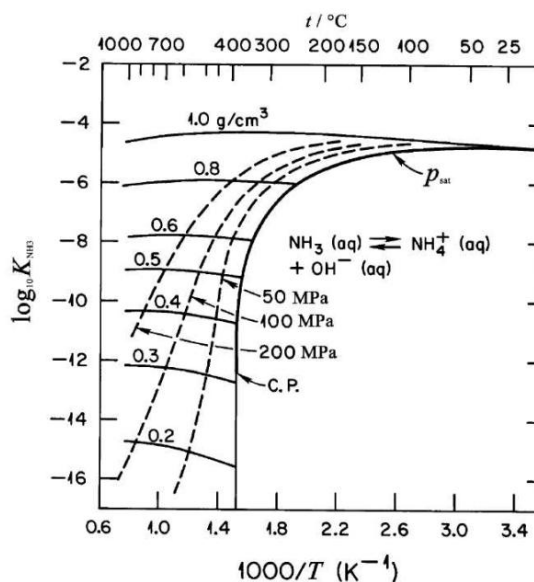
## 2.1.5. Verhalten von Ammoniak/Säure-Mischungen in nah- und überkritischem Wasser

Das Verhalten von wässrigen Lösungen aus Schwefelsäure und Ammoniak bzw. Essigsäure und Ammoniak bei hohen Temperaturen und Drücken wird hinsichtlich der thermodynamischen Eigenschaften der Einzelsubstanzen sowie der unter den gegebenen Bedingungen stattfindenden Säure/Base-Reaktionen diskutiert.

### 2.1.5.1. Dissoziationskonstanten

Die Dissoziation von Ionenpaaren wird durch die Fähigkeit des Wassers bestimmt die gebildeten ionischen Spezies zu solvatisieren. Bei einem isobaren Temperaturanstieg und somit geringeren Dichten des Wassers nimmt die Dielektrizitätskonstante und somit auch die Solvatbildung um eine ionische Spezies ab. Hingegen kann man bei einem isothermen Druckanstieg und Temperaturen über 400  $^{\circ}\text{C}$  eine lineare Zunahme der Dissoziationskonstante beobachten. Erst bei  $\rho > 0,7 \text{ g cm}^{-3}$  nimmt die Dissoziationskonstante als Folge erhöhter Viskosität des Fluides ab

[Mar-1975]. *Marshall* stellte auf Grundlage dieser Beobachtungen sein sogenanntes „Dichte“-Modell auf, welches zur generellen Darstellung von Dissoziationskonstanten in Abhängigkeit der Dichte des Wassers bei hohen Temperaturen und Drücken genutzt wird [Mar-1981]. Die anhand dieses Modells berechneten Werte für die **Ammoniak**-Dissoziation in Wasser wurden von *Mesmer* vorgestellt (s. Abbildung 2-8 ) [Mes-1988].

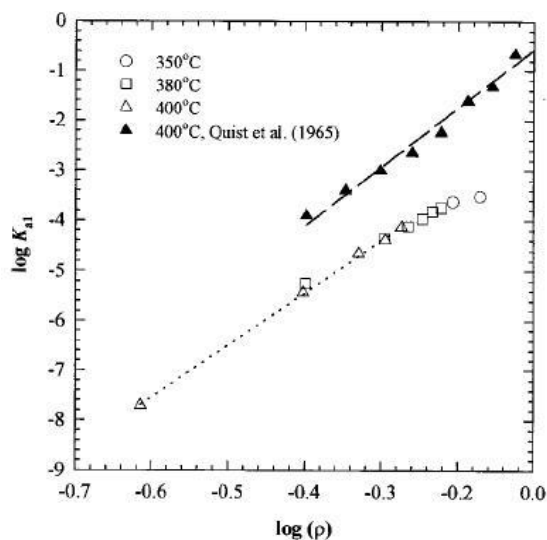


**Abbildung 2-8:** Auftragung des dekadischen Logarithmus der Ammoniak-Dissoziation in Wasser gegen die Temperatur in Abhängigkeit des Druckes bzw. der Dichte [Mes-1988].

Treibende Kraft für die erhöhte Ionen-Assoziation mit steigender Temperatur und konstantem Druck ist der Einfluss der Lösemitteleigenschaften auf die Freie Gibbs-Energie der Solvatbildung und im speziellen Änderungen der Entropie. Hierbei sind Protonen aufgrund ihrer hohen Ladungsdichte stärker von der verminderten Dielektrizitätskonstante betroffen als größere Kationen mit gleicher Ladung [Sue-2004]. Zudem ist die Dissoziation starker Säuren exotherm, was eine drastisch verminderte Dissoziation von starken Säuren bei hohen Temperaturen und der Verlust der *Brönsted* Acidität zur Folge hat [Xia-1996].

Während der  $pK_S$ -Wert der ersten Dissoziationskonstante der **Schwefelsäure** bei *STP* etwa -3 beträgt, liegt dieser Wert bei 380 °C und 24,1 MPa ( $\rho = 0,399 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\lg \rho = -0,4$ ) bei ca. 5. Die Dissoziationskonstante ist somit um 8 Größenordnungen kleiner als bei *STP*. Vor allem ab einer Temperatur von 350 °C ( $\rho = 0,622 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\lg \rho = -0,21$ ) nimmt dieser Wert mit steigender Temperatur und sinkender Dichte drastisch ab. In Abbildung 2-9 sind zwei Messreihen zur Ermittlung der ersten Dissoziationskonstante der Schwefelsäure in Abhängigkeit der Dichte

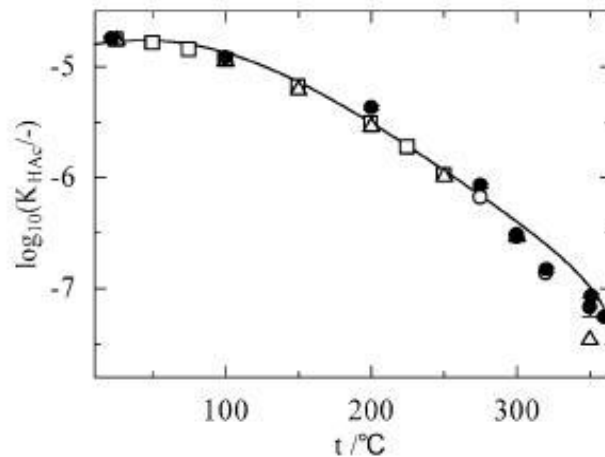
dargestellt [Xia-1996]. Unterschiede von etwa 1,5 Größenordnungen sind zwischen den Leitfähigkeitsmessungen von *Quist* und spektroskopischen Messungen von *Xiang* vorhanden. Das thermodynamische Verhalten der Schwefelsäure konnte durch die sog. *Born*-Gleichung über einen großen Temperaturbereich in guter Näherung wiedergegeben werden.



**Abbildung 2-9:** Auftragung des dekadischen Logarithmus der ersten Dissoziationskonstante von Schwefelsäure gegen den dekadischen Logarithmus der Dichte (.....Xia-1996, – – Qui-1965) [Xia-1996].

Die zweite Dissoziationskonstante von Schwefelsäure wurde von *Oscarson* bei verschiedenen Temperaturen und Ionenstärken untersucht [Osc-1988a]. Dieser lag im nahkritischen Bereich in der Größenordnung von  $10^{-7}$  und war somit deutlich niedriger als die erste Dissoziationskonstante. Anhand der Messergebnisse konnte eine empirische Gleichung zur Extrapolation der Dissoziationskonstante bis 320 °C aufgestellt werden.

Zahlreiche Untersuchungen wurden zum Dissoziationsverhalten der **Essigsäure** in wässrigen Lösungen bis 350 °C durchgeführt. Hierbei wurden elektrochemische [Sue-2003], potentiometrische [Mes-1989], kalorimetrische [Osc-1988b] und konduktometrische [Fis-1972] Methoden angewandt. In Abbildung 2-10 sind die erhaltenen Messwerte in nahkritischem Wasser vergleichend dargestellt. Eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse ist ersichtlich.



**Abbildung 2-10:** Auftragung des dekadischen Logarithmus der Dissoziationskonstante von Essigsäure gegen die Temperatur - Messwerte bei 23 MPa (• Sue-2003) und Sättigungsdruck (□ Mes-1988, ○ Osc-1988b, Δ Fis-1972). Die durchgezogene Linie repräsentiert die Berechnung nach einem empirischem Modell [Sue-2003].

Mit steigender Temperatur und fallender Dichte nähern sich die Dissoziationskonstanten schwacher Säuren wie Essigsäure und starker Säuren wie Schwefelsäure immer weiter an. Auch können sich sogar Säurestärken gegenüber *STP* umkehren. Begründet wird dies durch die unterschiedliche Dissoziationsenthalpie der jeweiligen Säuren.

#### 2.1.5.2. Konzentrationsberechnungen

*Xiang* untersuchte den *pH*-Wert von wässrigen Schwefelsäure/Ammoniak-Mischungen im Bereich von 25 - 400 °C und 24,1 - 41,3 MPa durch UV-*vis*-spektroskopische Messungen und Verwendung eines optischen Indikators [Xia-1996]. Die erwarteten Konzentrationen der einzelnen Ionen für das vorliegende System wurden mit Hilfe des Gleichungssystems (3-1) in einem Newton'schen Iterationsverfahren ermittelt. Dabei wurde die erste Dissoziationskonstante der Schwefelsäure experimentell bestimmt. Mit berechneten Werten für die zweite Dissoziationskonstante der Schwefelsäure [Osc-1988a], der Säuredissoziationskonstante der Ammoniumionen sowie der Eigendissoziationskonstante des Wassers unter den gegebenen Bedingungen [Mes-1988], gelang es die Titrationskurve von Schwefelsäure und Ammoniak zu berechnen. Durch Verwendung stark verdünnter Lösungen konnten die Aktivitätskoeffizienten durch das erweiterte *Debye-Hückel*-Modell nach *Pitzer* angepasst werden [Pit-1991].

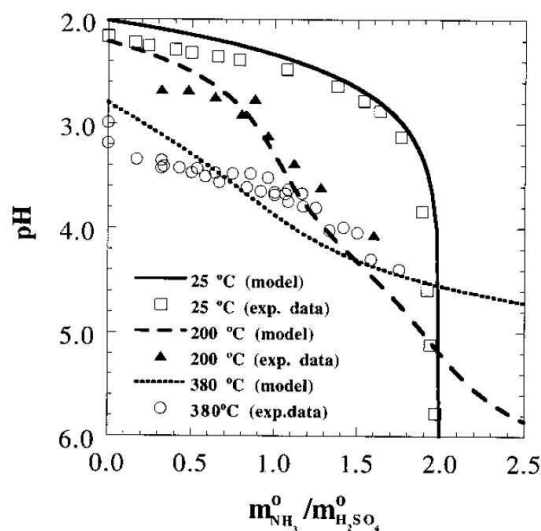
$$\begin{array}{rclcl}
 K_{S,1} \cdot m_{\text{H}_2\text{SO}_4} & - & \gamma_{\pm}^2 \cdot m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{HSO}_4^-} & = & 0 \\
 K_{S,2} \cdot m_{\text{HSO}_4^-} & - & \gamma_{\pm} \cdot m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}} & = & 0 \\
 \frac{K_W}{K_B} m_{\text{NH}_4^+} & - & m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{NH}_3} & = & 0 \\
 K_W & - & \gamma_{\pm}^2 \cdot m_{\text{H}^+} \cdot m_{\text{OH}^-} & = & 0 \\
 m_{\text{NH}_3}^0 & - & m_{\text{NH}_3} & - & m_{\text{NH}_4^+} = 0 \\
 m_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 & - & m_{\text{H}_2\text{SO}_4} & - & m_{\text{HSO}_4^-} - m_{\text{SO}_4^{2-}} = 0 \\
 m_{\text{HSO}_4^-} & + & 2 \cdot m_{\text{SO}_4^{2-}} & + & m_{\text{OH}^-} - m_{\text{H}^+} = m_{\text{NH}_4^+}
 \end{array} \quad (3-1)$$

$K$  Dissoziationskonstanten / mol kg<sup>-1</sup>

$m$  Molalitäten / mol kg<sup>-1</sup>

$\gamma$  Aktivitätskoeffizienten / –

Die berechneten Graphen zeigen hierbei eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten pH-Werten (s. Abbildung 2-11). Während bei 25 °C ein typischer Verlauf einer Titrationskurve einer starken zweiprotonigen Säure mit einer starken Base zu beobachten ist, entspricht die Kurve bei 380 °C der Reaktion einer schwachen Säure mit einer schwachen Base. Betrachtet man dazu die Dissoziationskonstanten wird offensichtlich, dass die Säurestärke der Schwefelsäure mit steigender Temperatur drastisch abnimmt, während die der Ammoniumionen deutlich ansteigt, so dass bei 380 °C beide  $K$ -Werte in etwa gleich groß sind ( $\lg K(\text{H}_2\text{SO}_4) = -3,97$ ;  $\lg K(\text{NH}_4^+) = -4,37$  bei 380 °C; 34,5 MPa). Weitere Zugabe an Ammoniak am Äquivalenzpunkt führt nicht zu einem drastischen Anstieg des pH-Wertes, wie dies bei 25 °C der Fall ist. Ein Puffer-System liegt vor.



**Abbildung 2-11:** Auftragung der gemessenen und berechneten  $pH$ -Werte gegen den Quotienten der Anfangsmolalitäten von Ammoniak und Schwefelsäure in Abhängigkeit der Temperatur [Xia-1996].

Entsprechend konnten auch Ionen-Konzentrationen aus Mischungen von unter *STP* schwachen Säuren und Ammoniak in nah- und überkritischem Wasser berechnet werden. Die theoretischen Werte konnten durch experimentelle Daten bestätigt werden [Xia-1997]. Eine Abhängigkeit der Dissoziationsenthalpie von der Dichte bzw. der Dielektrizitätskonstante wurde festgestellt. Ein isobarer Temperaturanstieg bei hohen Drücken führte zu kleineren Dissoziationskonstanten, wie dies für exotherme Säure-Base-Reaktionen zu erwarten war. Hingegen wurde die Reaktion bei kleinen Drücken endotherm, da eine schwächere Solvatisierung der ionischen Spezies vorlag. Für isocoulombische Reaktionen hatte die Dichte einen geringeren Einfluss.

### 2.1.5.3. Korrosion

Nah- und überkritisches Wasser hoher Dichte zeichnet sich durch die hohe Eigendissoziation des Wassers und der guten Löslichkeit polarer Substanzen als geeignetes Medium für säurekatalysierte Reaktionen aus. Diese Eigenschaften sind auch verantwortlich für das verstärkte Auftreten von Korrosionsphänomenen. Hierbei spielt die gute Löslichkeit der das Metall schützenden Oxidschicht unter den gegebenen Bedingungen eine entscheidende Rolle. Vor allem bei Temperaturen ab 350 °C und der Anwesenheit von Säuren oder Salzen kommt es zum Abtrag des Materials, während das Ausmaß der Korrosion von der Aggressivität der Zusätze und den Bestandteilen des Metalls abhängt [Kri-2004]. Verstärkt wird die Korrosionsproblematik durch die Anwesenheit von Sauerstoff oder anderen oxidierenden Substanzen.

---

Zu diesen oxidierenden Substanzen gehören auch Sulfat-Ionen, welche oxidierend auf das Metall einwirken und selbst zu Sulfiten, Sulfiden und elementarem Schwefel reduziert werden [Kri-1998a, Kri-1998b, Kri-2004]. Ein verstärktes Korrosionspotential der Schwefelsäure ist die Folge. Während die Protonen zum Auflösen der Oberflächensalze und -oxide beitragen, verstärken die gebildeten Sulfide die Spaltkorrosion. Darüber hinaus wurde von *Kritzer* besonders die Muldenkorrosion im Temperaturbereich von 250 - 380 °C beobachtet [Kri-1998b]. Bei höheren Temperaturen und Dichten konnte diese Art der Korrosion nicht mehr festgestellt werden, da die hohe Ionen-Assoziation zu neutraleren Bedingungen und somit einer erhöhten Stabilität der Oxid-Schichten des Metalls führt. Lediglich geringe Mengen interkristalliner Korrosion konnte nachgewiesen werden. Hierbei trugen neben der Konzentration der Säure vor allem die Anwesenheit von Sauerstoff zur Ausprägung der Korrosion bei. Bei Abwesenheit von Sauerstoff konnte z.B. die Muldenkorrosion nur bis 220 °C beobachtet werden [Kri-1998b]. Auch wird von einer vernachlässigbaren Korrosionsproblematik bei Temperaturen im Bereich von 350 °C und Drücken von 30 MPa bei Ausschluss von Sauerstoff ausgegangen. Dennoch wurde in der Literatur Schwefelsäure in heißem Hochdruckwasser als saurer Katalysator für die Dehydratisierung von Glycerol zu Acrolein verwendet [Ram-1987]. Gründe für die Wahl der Schwefelsäure lagen in der hohen Stabilität und der vergleichbar geringeren Korrosionsproblematik verglichen mit Halogensäuren oder Salpetersäure.

Das Korrosionsverhalten der Nickel-basierten Legierung *Inconel*® 625 (Werkstoffnummer 2.4856) in Anwesenheit von Ammoniumsulfat und Ammoniak unter SCWO-Bedingungen wurde von *Asselin* vorgestellt [Ass-2008]. Durch Messungen der Wanddicke und -beschaffenheit konnte ein Maximum der transpassiven Auflösung des schützenden Chrom (III)-Oxides bei 377 - 382 °C und hohen Drücken festgestellt werden. Hierbei war der Abtrag für Temperaturen unter 367 °C und über 387 °C vernachlässigbar klein. Auch ergaben Untersuchungen der ausgetragenen Reaktorlösung einen hohen Anteil an Nickel-Ionen. Die Korrosion trat überraschenderweise trotz eines basischen pH-Wertes der Eingangslösung (pH = 10) auf. Auch war bekannt, dass Alkalisulfat-Salze (z.B. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) oder reine ammoniakalische Lösungen vernachlässigbare Korrosionsraten aufweisen. Erklärt wurde dieses Phänomen durch die gemeinsame Anwesenheit von Ammoniak/Ammonium-Ionen und Sulfat-Anionen, die unter den gegebenen Bedingungen durch die geringere Löslichkeit des Ammoniaks bei hohen Temperaturen zu Schwefelsäure reagieren. Die Instabilität der Nickel-Salze bei sauren Bedingungen führte zur erhöhten Konzentration der Nickel-Ionen in der Reaktorlösung. Durch Berechnung der Stabilität einzelner Nickel-Komplexe (*Pourbaix*-Diagramme) konnte die Bildung von Nickel-Amin-Komplexen über 200 °C ausgeschlossen werden. Zur Vermeidung der Korrosion wird eine drastisch höhere



---

Eingangskonzentration von Ammoniak vorgeschlagen.

Ein universell einsetzbares korrosionsbeständiges Material für die Verwendung in Reaktoren und Wärmetauschern ist zurzeit nicht vorhanden. Zwar unterscheiden sich Nickel-Basis Legierungen in den Korrosionsraten von den Edelstählen, doch sind auch Sie unter sauren nahkritischen Bedingungen (hohe Dichte) den Korrosionsmechanismen unterworfen. Trotz des Wissens über die Korrosionsmechanismen in nah- und überkritischem Wasser auch mit verschiedenen Zusätzen, treten unvorhersehbare Korrosionsprobleme durch Variation der Komponenten sowie der Bedingungen auf [Kri-2000].

Eine Auswahl des Materials muss hinsichtlich der Prozessparameter, dem Reaktionsmedium, sowie den verwendeten Substanzen und Zusätzen getroffen werden. In Kapitel 3.1 werden die in dieser Arbeit verwendeten Reaktormaterialien vorgestellt. Auch wird auf die Zusammensetzungen und die speziellen Eigenschaften der Werkstoffe näher eingegangen.

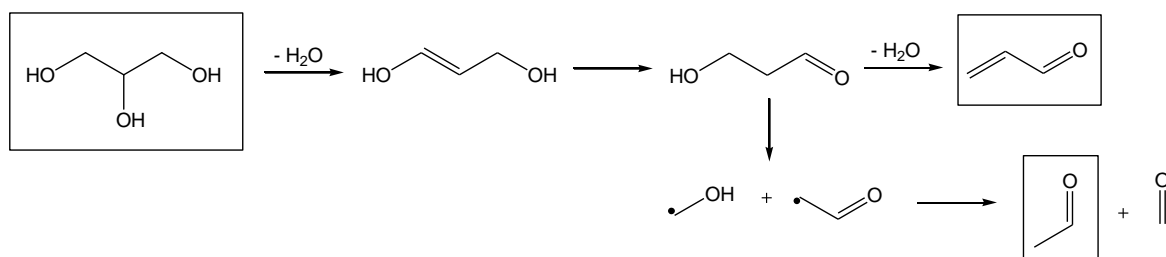
## **2.2.Ausgewählte Umsetzungen in heißen wässrigen Medien**

Wie bereits in Kapitel 2.1.3 erläutert gehört die Dehydratisierung von Alkoholen und Polyolen zu den angewandten selektiven Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser. Im folgenden Kapitel wird die Dehydratisierung von Glycerol als Modellsubstanz für die stoffliche Nutzung von Biomasse mit Polyhydroxyfunktionalität dargestellt. Desweiteren wird ebenso die Dehydratisierung von Essigsäure durch Ammonolyse in wässriger Lösung näher betrachtet sowie Untersuchungen zur Rückreaktion durch Hydrolyse von Acetonitril in SCW vorgestellt.

### **2.2.1. Dehydratisierung von Glycerol**

Die Dehydratisierung von Glycerol in nah- und überkritischem Wasser wurde zunächst von Antal auch mit Zusatz von sauren Salzen wie  $\text{NaHSO}_4$  bei 350 und 500 °C untersucht. Eine Abhängigkeit des Mechanismus vom Ionenprodukt  $K_W$  des Wassers wurde postuliert. So wurde ein ionischer Mechanismus bei 350 °C und  $K_W$  größer als  $10^{-14}$  und ein radikalischer Mechanismus bei hohen Temperaturen (500 °C) und deutlich kleineren Ionenprodukten ( $K_W \ll 10^{-14}$ ) vorgeschlagen [Ant-1985a,b]. Bei 350 °C entstehen Acrolein und Acetaldehyd, wobei bei 500 °C zusätzlich noch gasförmige Produkte ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) gebildet werden. Der Zusatz von  $\text{NaHSO}_4$  beschleunigt die Bildung von Acrolein bei 350 °C und hohem Ionenprodukt, jedoch nicht bei 500 °C. So wird die Bildung von Acrolein über einen ionischen Mechanismus unter Bildung von 3-Hydroxypropionaldehyd (HPA) als Zwischenprodukt

angegeben. Hingegen wird die Bildung von Acetaldehyd zum einen komplett über homolytische Bindungsbrüche und zum anderen, ausgehend vom Dehydratisierungsprodukt HPA, über homolytische Bindungsbrüche vorgeschlagen (Schema 2-1). Hierbei wird neben Acetaldehyd auch Formaldehyd in äquimolaren Mengen gebildet.



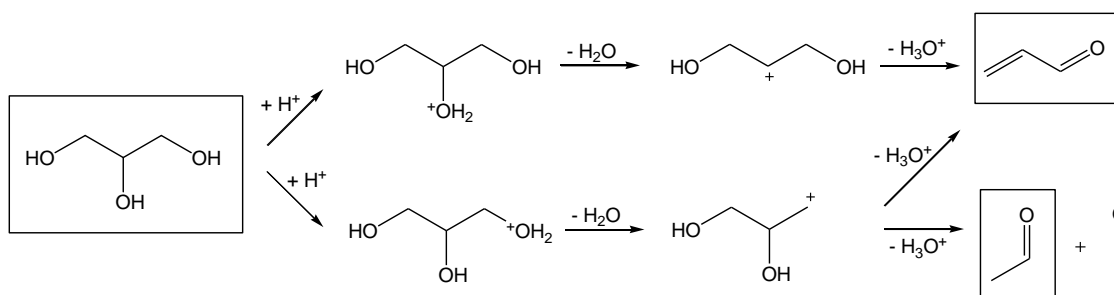
**Schema 2-1:** Reaktionsschema der Bildung von Acrolein und Acetaldehyd über 3-HPA [Ant-1985a].

Ramayya konnte bei seinen Untersuchungen zur Dehydratisierung von verschiedenen Alkoholen die selektivitäts- und umsatzsteigernde Wirkung von Schwefelsäure feststellen [Ram-1987, Ant-1987]. So konnte durch Zugabe katalytischer Mengen an Schwefelsäure eine Selektivität zu Acrolein von 86 % bei einem Glycerol-Umsatz von 55 % (350 °C; 5 mmol L<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) erhalten werden. Die Bildung von HPA als instabiles Zwischenprodukt wird ebenfalls erwähnt, welches wiederum, jedoch im Gegensatz zu früheren Behauptungen [Ant-1985a,b], über eine Retro-Aldol-Reaktion auch zu Acetaldehyd und Formaldehyd weiterreagieren soll. Die Behauptung wurde durch Versuche bestätigt, bei denen Acrolein über eine Aldolkondensation äquimolarer Edukt-Gemische der Aldehyde gebildet wurde. Auch konnte Crotonaldehyd als Aldolkondensationsprodukt von Acetaldehyd nachgewiesen werden [Ram-1997]. Die Reaktion verlief ohne bzw. mit Basen-Zusatz ab, während im sauren lediglich Gase als Produkte detektiert wurden. Eine Inhibierung der Aldol- bzw. Retro-Aldol-Reaktion sowie eine Promotion der Dehydratisierungsreaktion im nahkritischen Bereich wurde durch die Anwesenheit von Säure angenommen [Ant-1987]. Mit steigender Temperatur war eine Umsatz-Zunahme bei gleichzeitiger Abnahme des Acrolein/Acetaldehyd-Verhältnisses zu beobachten. Unter 300 °C erfolgte trotz Zugabe von Säure keine Umsetzung an Glycerol [Ant-1990].

Bühler erzielte bei Untersuchungen in reinem SCW Glycerol-Umsätze von 5-32 % und eine maximale Acrolein-Selektivität von 38 % [Büh-2002]. Eine Aktivierungsenergie  $E_a$  von 150 kJ mol<sup>-1</sup> konnte für Temperaturen zwischen 450 - 480 °C errechnet werden, während bei geringeren Temperaturen (350 - 440 °C) keine Arrhenius-Abhängigkeit festzustellen war. Ein kinetisches Modell für die Dehydratisierung von Glycerol konnte anhand der experimentellen

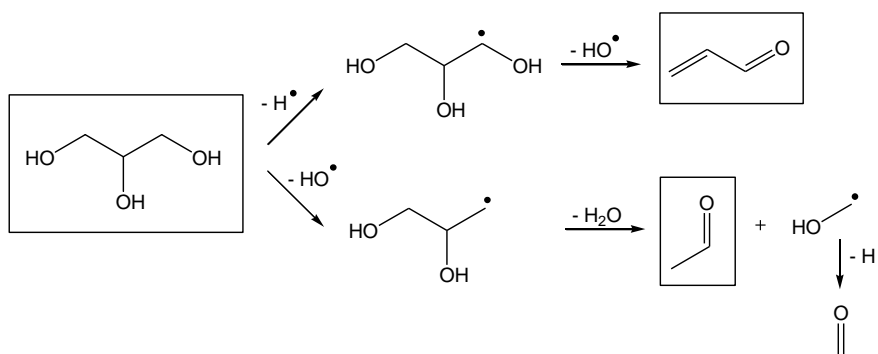
Daten erstellt werden. Das Modell beinhaltet sowohl einen ionischen Reaktionsmechanismus, vorherrschend im nahkritischen Bereich, als auch einen radikalischen Mechanismus, welches im überkritischen Wasser dominieren soll. Als identifizierte Produkte werden durch ionische Reaktionen Acetaldehyd, Formaldehyd und Acrolein aufgeführt. Zusätzlich treten durch radikalische Reaktionen Methanol, Allylalkohol, Propionaldehyd sowie die Gase  $H_2$ , CO und  $CO_2$  als Produkte auf. Bei hohen Temperaturen über  $400\text{ }^\circ\text{C}$  konnten auch Alkane, Olefine, Dioxane, höhere Kohlenwasserstoffe, Aceton und Ethanol nachgewiesen werden. Das Fehlen von HPA im Produktspektrum wurde auf die analytischen Bedingungen zurückgeführt.

Schema 2-2 stellt die Reaktionen zu Acrolein und Acetaldehyd aus dem ionischen Reaktionsnetz dar. Die von *Antal* vorgeschlagene Bildung von Acetaldehyd durch Retro-Aldol-Reaktion wurde in das Modell nicht aufgenommen, da Berechnungen unter Betrachtung dieser Reaktion zu niedrigen Konzentration an Acetaldehyd führte.



**Schema 2-2:** Reaktionsschema (ionisch) der Bildung von Acrolein und Acetaldehyd: nach *Bühler* [Büh-2002].

Entsprechend ist ein Ausschnitt aus dem ausführlich beschriebenen radikalischen Mechanismus der Bildung von Acrolein und Acetaldehyd aus Glycerol in Schema 2-3 illustriert, welcher vor allem bei Temperaturen über  $400\text{ }^\circ\text{C}$  auftreten soll.



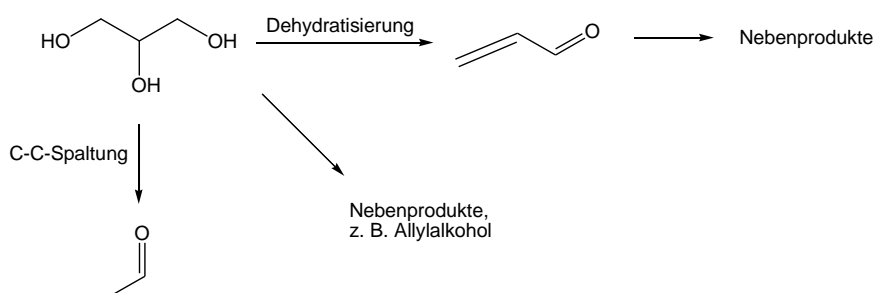
**Schema 2-3:** Reaktionsschema (radikalisch) der Bildung von Acrolein und Acetaldehyd: nach *Bühler* [Büh-2002].

*Ott* erweiterte den von *Bühler* erstellten ionischen Mechanismus durch Ergänzung von Acetalisierungsreaktionen von Formaldehyd und Acetaldehyd mit Glycerol zu Dioxanen und die Bildung von Methanol und Formaldehyd aus der Zersetzung von Glycerol [Ott-2005]. Ebenfalls wurde ein nach *Bühler* modifiziertes radikalisches Reaktionsnetz mit teilweise gleichen Produkten vorgestellt.

Ähnliche Ergebnisse wie mit Säure konnte *Ott* durch Zusatz von katalytischen Mengen an Zinksulfat (470 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )) erzielen. Hierbei wurde bei 360 °C und 25 MPa eine maximale Acrolein-Selektivität von 75 % bei 50 % Umsatz ( $A = \text{ca. } 38 \%$ ) erhalten. Eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie von  $150 \text{ kJ mol}^{-1}$  auf  $140 \text{ kJ mol}^{-1}$  wurde durch die Zugabe des Salzes beobachtet [Ott-2006]. Als Gründe für die selektivitäts- und umsatzsteigernde Wirkung von Salzen bei Dehydratisierungsreaktionen wurden bereits Säure-Base-Effekte [Dai-2004], Komplexbildung durch *Lewis*-acide Ionen [Hen-2004, Bic-2005, Ott-2005] sowie Lösemittelstrukturbeeinflussende Effekte (Käfigeffekte) der Elektrolyte diskutiert.

Zudem konnte von *Ott* der verstärkte Abbau von Acrolein in Anwesenheit von Zinksulfat nachgewiesen werden [Ott-2006]. So wurde durch Zusatz von 790 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ ) Zinksulfat ein Acrolein-Umsatz von 60 % bei 360 °C, 34 MPa und 120 s Verweilzeit beobachtet, während dieser ohne Zusatz bei sonst gleichen Bedingungen bei 40 % lag.

*Watanabe* konnte bei 400 °C und 34,5 MPa sowie Zugabe von  $5 \text{ mmol L}^{-1}$  Schwefelsäure die Ausbeute von Acrolein auf etwa 74 % erhöhen ( $U = 90 \%$ ;  $S = 80 \%$ ) [Wat-2007]. Die eingesetzte Glycerol-Konzentration betrug  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  und lag unter den eingesetzten Konzentrationen von *Ramayya* ( $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) und *Ott* (ca.  $0,11 \text{ mol L}^{-1}$ ) [Ram-1987, Ott-2006]. Aufbauend auf den experimentellen Daten konnte ein einfaches Modell zur Ermittlung der Kinetik aufgestellt werden (Schema 2-4).

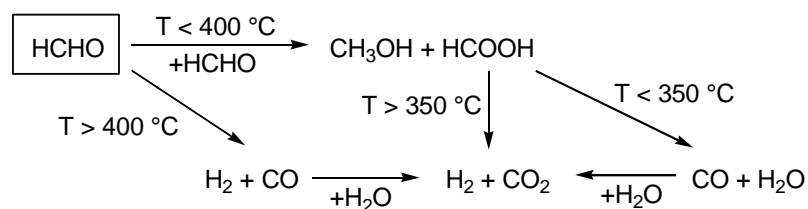


**Schema 2-4:** Reaktionsschema der Dehydratisierung von Glycerol in *SCW* nach *Watanabe* [Wat-2007].

Das Modell umfasst die Dehydratisierung zu Acrolein und dessen Abreaktion zu nicht spezifizierten Nebenprodukten, die C-C Bindungsspaltung zu Acetaldehyd sowie die Abreaktion zu Nebenprodukten. Das Gleichgewicht zwischen Acetaldehyd und Acrolein über die HPA-Zwischenstufe wird nicht in Betracht gezogen. Hingegen wird die Selektivitätssteigerung ab 400 °C und Zugabe von Schwefelsäure ( $1 - 5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) durch die höhere Geschwindigkeitskonstante der Acroleinbildungsreaktion im Vergleich zur Geschwindigkeitskonstante der Zersetzungsreaktion erklärt. Somit sind nach *Watanabe* im überkritischen Bereich die höchsten Ausbeuten an Acrolein zu erwarten [Wat-2007]. Im Gegensatz dazu ist in reinem Wasser und den gemessenen Bedingungen die Geschwindigkeitskonstante der Abreaktion von Acrolein stets größer als die der Bildungsreaktion aus Glycerol. Basierend auf der Modellierung konnte für eine Temperatur von 1400 °C eine Umkehr der Größenverhältnisse dieser Geschwindigkeitskonstanten vorausgesagt werden, wobei in der Realität bei diesen Temperaturen Zersetzungsreaktionen ablaufen sollten.

Durch die Bildung von Wasserstoff, welches u. a. durch Dampf-Reformieren von Alkoholen in SCW entsteht, kommt es zu Hydrierreaktionen der ungesättigten Bindungen. So kann die Bildung von Propionaldehyd aus der Hydrierung von Acrolein erklärt werden. Im Falle des Glycerols entsteht Wasserstoff zusätzlich aus der Fragmentierung des Polyols zu Formaldehyd.

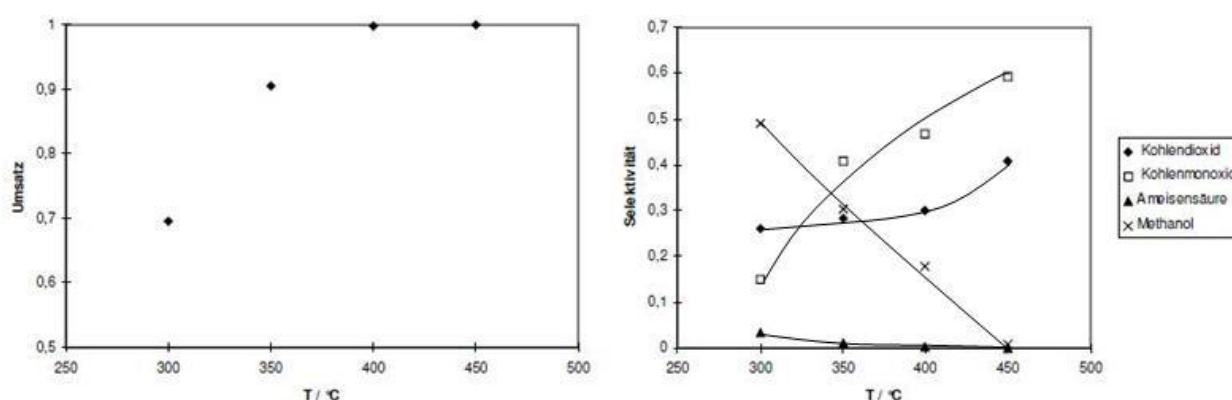
Das Verhalten der Nebenprodukte Acetaldehyd und Formaldehyd in SCW wurde bereits eingehend untersucht. Hierbei ist Formaldehyd in nah- und überkritischem Wasser nicht stabil, es reagiert zu Methanol, CO und CO<sub>2</sub> sowie bei niedrigen Temperaturen  $\leq 350 \text{ °C}$  zu geringen Mengen Ameisensäure [Brö-1999]. Die Reaktionswege des Formaldehydzerfalls in nah- und überkritischem Wasser sind in Schema 2-5 schematisch dargestellt.



**Schema 2-5:** Reaktionsnetz der Formaldehyd-Reaktionen in nah- und überkritischem Wasser: schematisch nach Watanabe [Wat-2004].

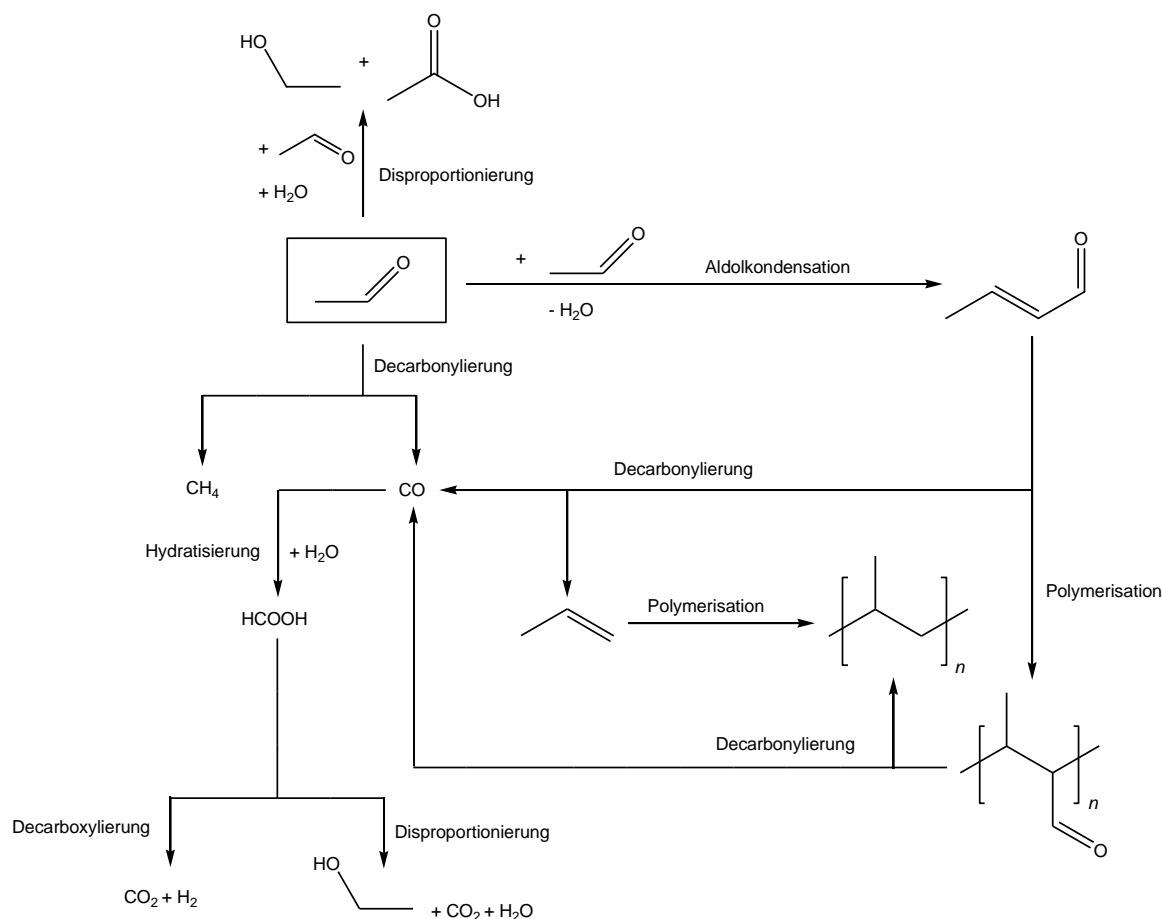
Die über die Disproportionierung als Koppelprodukt zu Methanol gebildete Ameisensäure zerfällt leicht in CO und H<sub>2</sub>O bzw. CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>. Mit zunehmender Temperatur verlagert sich die Reaktion zu letzteren Produkten [Brö-1999, Kra-1998]. Auch besteht zwischen CO und CO<sub>2</sub> in

unter- und überkritischem Wasser ein Konvertierungsgleichgewicht, die Wassergas-Shift-Reaktion [Sat-2004]. So kann das Produkt  $\text{CO}_2$  direkt aus dem Zerfall von Ameisensäure oder der Konvertierung aus  $\text{CO}$  stammen. Der direkte Zerfall von Formaldehyd zu den Gasen tritt vermehrt bei Temperaturen  $> 400^\circ\text{C}$  auf, wobei hauptsächlich  $\text{CO}$  gebildet wird. Das Produkt  $\text{CO}_2$  stammt überwiegend aus dem Zerfall von intermediär gebildeter Ameisensäure. Bei  $400^\circ\text{C}$ , 30 MPa und einer Verweilzeit von 120 s konnte Formaldehyd vollständig umgesetzt werden [Kra-1998]. Hierbei betrugen die erhaltenen Selektivitäten von  $\text{CO}$  45 %, von  $\text{CO}_2$  30 % und Methanol 15 %. Die von Krammer gemessenen Umsatz- und Selektivitätsverläufe in Abhängigkeit der Temperatur sind in Abbildung 2-12 aufgetragen



**Abbildung 2-12:** Auftragung des Umsatzes von Formaldehyd in nah- und überkritischem Wasser und der Selektivitäten der Produkte gegen die Temperatur bei 30 MPa und 120 s Verweilzeit [Kra-1998]. Die durchgezogenen Linien sind selbst eingefügt und dienen als optische Hilfe zur Verdeutlichung des Kurvenverlaufes.

Nagai konnte durch *in-situ*  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen von reinem Acetaldehyd und verdünnter wässriger Acetaldehyd-Lösungen ( $0,1$  und  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ) bei  $400^\circ\text{C}$  und Dichten von  $0,1 - 0,6 \text{ g cm}^{-3}$  ein Reaktionsnetz des Acetaldehyd-Abbaus in SCW aufstellen [Nag-2004]. Folgende Reaktionsprodukte wurden durch die in Schema 2-6 dargestellten Reaktionen in abnehmender Menge erhalten: Methan  $> \text{CO}_2 > \text{H}_2 > \text{CO} > \text{Ethanol} > \text{Crotonaldehyd} > \text{Essigsäure} > \text{Ameisensäure}$ . Die Bildung von Polymeren trat erst bei Eingangskonzentrationen  $> 1 \text{ mol L}^{-1}$  auf.



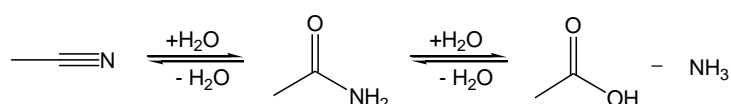
**Schema 2-6:** Reaktionsnetz der Umsetzung von Acetaldehyd in SCW [Nag-2004].

### 2.2.2. Ammonolyse von Essigsäure

Die Bildung von Amiden aus Ammoniumsalzen organischer Säuren ist seit langem bekannt [Men-1884]. Diese erfolgt bei Temperaturen über 100 °C, wobei die Bildungsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zunimmt und sich ein Gleichgewicht einstellt. Zudem erfolgt die Bildung der Amide primärer Säuren schneller als diejenige der sekundären und tertiären Säuren. Durch Erhitzen von Mischungen aus Ammoniumacetat und Acetanhydrid konnte Acetamid mit einer Ausbeute von 96 % erhalten werden [Sch-1883]. Die Lage des Gleichgewichts in wässriger Lösung zwischen Ammoniumacetat, Acetamid und Wasser in Abhängigkeit der Konzentration und der Temperatur wurde von *Lineker* untersucht [Lin-1929]. Anhand der erhaltenen Ergebnisse wurde eine Reaktion zum Amid über die Ionen der Salze postuliert. Ein Verfahren zur Herstellung gesättigter aliphatischer Amide wurde durch kontinuierliche Zugabe von Wasser mit einer stationären Konzentration 20 - 70 % (mol mol<sup>-1</sup>) in Mischungen der Ammoniumsalze bzw. Säure/Ammoniak-Mischungen vorgeschlagen [Sai-1999].

Zur Herstellung von Acetamid aus wässrigen Ammoniumacetat-Lösungen sind zudem katalytische Verfahren bekannt. *Bazanov* untersuchte die Synthese durch Verwendung von  $\text{Et}_3\text{PO}_4$  als Katalysator bei Pyrolysebedingungen und Verweilzeiten von 0,3 - 0,7 s sowie Temperaturen von 680 - 740 °C [Baz-1989]. Eine weitere Veröffentlichung behandelt die katalytische Synthese von Acetonitril ausgehend von Ammoniak/Essigsäure-Mischungen [Gal-2004]. Hierbei konnte die höchste Ausbeute an Acetonitril durch Reaktion einer Mischung von Ammoniak : Essigsäure von 3 - 4 : 1 bei 360 - 400 °C an  $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren erhalten werden. Als geschwindigkeitsbestimmender Schritt wurde die Dehydratisierung von Acetamid zu Acetonitril bestimmt. Zur direkten Herstellung von Acetonitril aus Acetamid wird zumeist ein Dehydratisierungskatalysator bzw. ein wasserentziehendes Mittel eingesetzt, was in Kapitel 2.5.2 näher beschrieben wird.

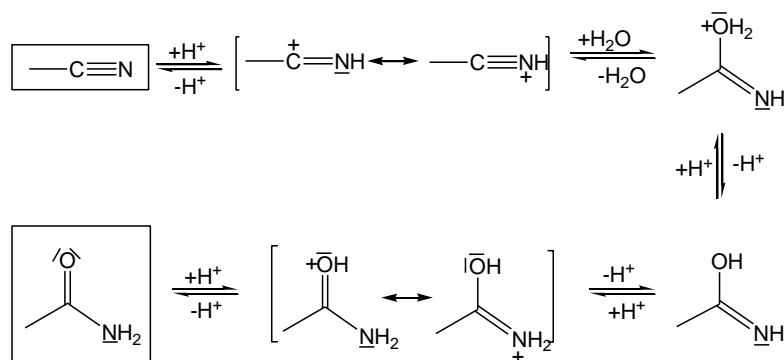
Die Rückreaktion ausgehend von Acetonitril wurde bereits u.a. in nah- und überkritischem Wasser untersucht. *Mittelstädt* konnte für die Hydrolyse von Acetonitril bei 300 - 450 °C und 23 - 32 MPa hohe Umsätze in relativ kurzen Verweilzeiten von 10 - 200 s erhalten [Mit-1997]. Es wurde festgestellt, dass die Umsetzung von Acetonitril in SCW selektiv über Acetamid zu Essigsäure und Ammoniak bzw. Ammoniumacetat verläuft (Schema 2-7). Hierbei liegen die einzelnen Reaktionsschritte als Gleichgewichte vor.



**Schema 2-7:** Reaktionsgleichung der Acetonitril-Hydrolyse in SCW.

Sowohl im nah- als auch überkritischen Bereich ist eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse von Acetonitril mit der Temperatur zu beobachten. Dies lässt sich durch einen Wechsel des Mechanismus infolge veränderter Eigenschaften des Wassers erklären. Während die Reaktion im unterkritischen Bereich nach einem ionischen, sauerkatalysierten Mechanismus verläuft (Schema 2-8) und durch hohe Dissoziationskonstanten des Wassers begünstigt wird, wird im überkritischen Bereich ein Wechsel zu einem homolytischen Mechanismus vorgeschlagen.





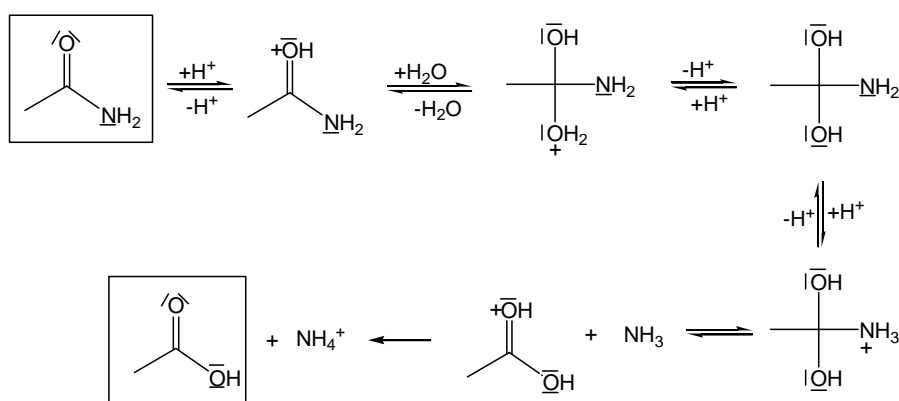
**Schema 2-8:** Reaktionsmechanismus der sauerkatalysierten Hydrolyse von Acetonitril zu Acetamid [Vol-1990].

Im Gegensatz zu Dehydratisierungsreaktionen tritt bei Hydrolysen kein Umsatzabfall beim Übergang in den überkritischen Bereich auf. Bei hohen Temperatur und Dichten  $< 0,1 \text{ g cm}^{-3}$  liegt Wasser in Form von kleinen Clustern aus drei bis fünf Molekülen vor. Die freien OH-Gruppen der Wassercluster ermöglichen einen direkten nukleophilen Angriff am elektrophilen Carbonylkohlenstoff des Acetonitrilmoleküls [Kle-1990]. Mit höheren Temperaturen und geringeren Dichten wird die Konzentration der freien OH-Gruppen erhöht. Bei einem isothermen Druckanstieg nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit im nahkritischen Bereich zu, während sie bei überkritischen Bedingungen abnimmt. Diese Beobachtung bestätigt die Annahme des Mechanismus-Wechsels.

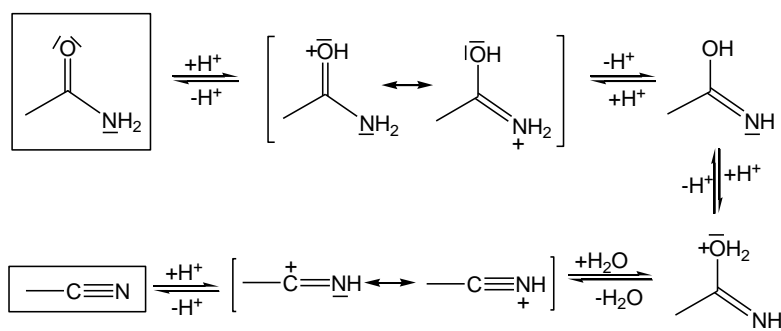
Izzo konnte bei seinen Untersuchungen zur Hydrolyse von Acetonitril bei 250 - 300 °C und Dampfdrücken des Wassers zusätzlich einen autokatalytischen Effekt der gebildeten Essigsäure feststellen [Izz-1997]. Dabei war die Reaktionsgeschwindigkeit der Acetonitril-Umsetzung direkt proportional zur Konzentration der gebildeten Essigsäure und somit auch Abhängig von der Anfangskonzentration des eingesetzten Nitrils.

Zur kinetischen Auswertung der einzelnen Reaktionsschritte untersuchte Mittelstädt auch die Umsetzung des Folgeproduktes Acetamid. Neben Essigsäure bzw. Ammoniumacetat konnte die Bildung von Acetonitril nachgewiesen werden, deren Menge ab 400 °C nicht vernachlässigbar sei [Mit-1997]. Lee erhielt bei seinen Untersuchungen zur Umsetzung von Acetamid in überkritischem Wasser (400 - 525 °C; 23,3 - 33,9 MPa) lediglich die Hydrolyseprodukte des Amids [Lee-1992]. Die eingesetzte Acetamid-Konzentration ( $\omega_{\text{AcNH}_2} = 0,36 \text{ g g}^{-1}$ ) war vergleichsweise um die Größenordnung 10 geringer.

Der erwähnte Mechanismus-Wechsel für Acetonitril wird ebenfalls für die Hydrolyse von Acetamid postuliert [Mit-1997]. Die Dehydratisierungsreaktion könnte entsprechend der Dehydratisierung von Glycerol im nahkritischen Bereich nach einem ionischen und im überkritischen Bereich nach einem radikalischen Mechanismus ablaufen. In Schema 2-9 und Schema 2-10 sind die ionischen Reaktionsmechanismen der Hydrolyse von Acetamid zu Essigsäure bzw. Ammoniumacetat und der Dehydratisierung von Acetamid zu Acetonitril dargestellt.



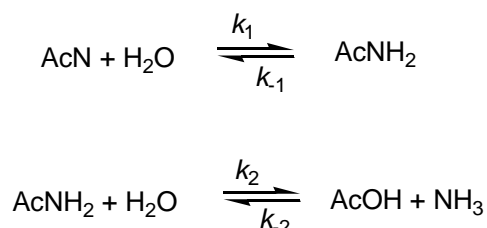
**Schema 2-9:** Reaktionsmechanismus der sauerkatalysierten Hydrolyse von Acetamid zu Ammoniumacetat [Vol-1990].



**Schema 2-10:** Reaktionsmechanismus der sauerkatalysierten Dehydratisierung von Acetamid zu Acetonitril.

Die Reaktionskinetik wurde auf Grundlage eines einfachen angenommenen Modells bestimmt (Schema 2-11) [Krä-1999]. Für die Simulation wurde eine Kinetik pseudo 1. Ordnung angenommen, wobei die direkt ermittelten Geschwindigkeitskonstanten  $k$  als Startwerte dienten. In Tabelle 2-2 sind die durch Modellierung bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Gleichgewichtsreaktionen bei 400 °C und 25 MPa dargestellt. Eine schnellere Abreaktion des Acetamids zu Essigsäure im Vergleich zur Bildung aus Acetonitril ist zu erkennen. Die Rückreaktion aus Essigsäure und Ammoniak verläuft um viele Größenordnungen langsamer ab.

Das Modell konnte die Messwerte bis zu Acetonitril-Umsätzen von 30 % (450 °C) gut beschreiben. Als mögliche Ursache für die Abweichung bei höheren Umsätzen wurde die Autokatalyse der Reaktion durch die gebildeten Produkte Essigsäure bzw. Ammoniumacetat betrachtet, die bei der Modellierung nicht berücksichtigt wurde.



**Schema 2-11:** Einfaches angenommenes Modell zur Hydrolyse von Acetonitril [Krä-1999].

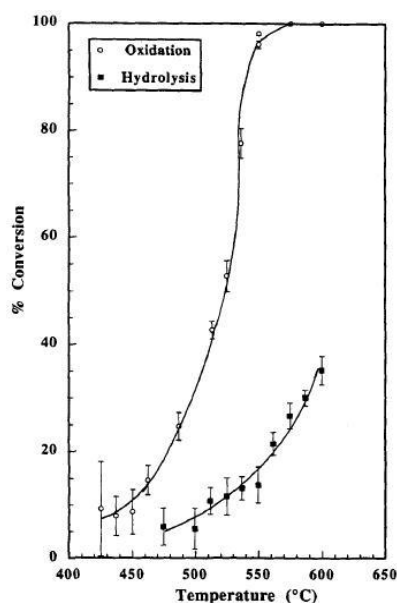
**Tabelle 2-2:** Geschwindigkeitskonstanten  $k_i$  aus der Modellierung für die Umsetzung von Acetonitril bei 400 °C und 25 MPa [Krä-1999].

Reaktion	$k_i / \text{s}^{-1}$
1	$6,0 \cdot 10^{-3}$
-1	$4,5 \cdot 10^{-3}$
2	$1,3 \cdot 10^{-2}$
-2	$1,0 \cdot 10^{-8}$

Während für die Hydratisierung von Acetonitril bei 25 MPa nach *Arrhenius* eine Aktivierungsenergie von  $92 \text{ kJ mol}^{-1}$  ermittelt wurde, betrug die Aktivierungsenergie der Acetamid-Hydrolyse lediglich  $47 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Somit ist die Folgereaktion des Acetamids weniger stark von der Temperatur abhängig als die Hydrolyse des Nitrils. Zudem konnte auch ein Druckeinfluss auf die Kinetik beobachtet werden.

Folgereaktionen der Essigsäure konnten von *Mittelstädt* unter den Versuchsbedingungen nicht beobachtet werden. *Meyer* stellte allerdings durch Messungen zur Hydrolyse und Oxidation von Essigsäure in SCW bereits fest, dass sich etwa 5 % einer  $10^{-3}$  molaren Essigsäure-Lösung bei 475 °C und 8 s Verweilzeit umsetzen. Durch Erhöhung der Temperatur auf 600 °C konnte ein Umsatz von ca. 35 % erhalten werden. Unter oxidativen Bedingungen war ein deutlich höherer Umsatz zu beobachten (s. Abbildung 2-13). Ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung und eine Aktivierungsenergie von  $94 \text{ kJ mol}^{-1}$  konnten für die Umsetzung von Essigsäure in SCW ermittelt werden. Hauptsächlich gasförmige Substanzen wurden als Produkte identifiziert. Bei Temperaturen über 550 °C bildeten Methan und  $\text{CO}_2$  in gleichen Anteilen zusammen etwa 95 % der Gase, wobei zusätzlich CO und Wasserstoff entstanden. Zudem wurde das Reaktionsver-

halten von Essigsäure unter oxidativen Bedingungen in SCW durch Zugabe von Sauerstoff bei 380 - 440 °C erforscht [Sav-1995]. Eine Aktivierungsenergie von  $308 \text{ kJ mol}^{-1}$  wurde ermittelt.



**Abbildung 2-13:** Auftragung des Essigsäure-Umsatzes durch Hydrolyse und Oxidation in SCW gegen die Temperatur bei 24,6 MPa und 8 s Verweilzeit [Mey-1995].

## 2.3.Acrolein

### 2.3.1. Eigenschaften

Beim Acrolein, auch Propenal oder Acrylaldehyd genannt, handelt es sich um den einfachsten ungesättigten Aldehyd. Aufgrund der doppelten Funktionalität (konjugierte Vinyl- und Aldehydgruppe) und seiner hohen Reaktivität ist es ein bedeutendes Zwischenprodukt in der chemischen Industrie. Acrolein ist eine farblose und bei STP leicht flüchtige Flüssigkeit ( $T_{\text{sied}} = 52 \text{ °C}$ ; Dampfdruck = 293 hPa bei 20 °C) mit stechendem Geruch und einer guten Wasserlöslichkeit ( $270 \text{ g L}^{-1}$  bei 20 °C) [Wea-1989]. Es ist sehr leicht entzündlich und kann mit der Luft explosionsfähige Gemische bilden. Die hohe Toxizität bei Inhalation ( $\text{LD}_{50}$  (Ratte, oral) =  $26 \text{ mg kg}^{-1}$ ;  $\text{LC}_{50}$  (Ratte, inhalativ, 4 h) =  $0,02 \text{ mg L}^{-1}$ ) [IFA-2008] sowie die hohe Flüchtigkeit stellen hohe Anforderungen an den sicheren Umgang mit der Substanz. Zudem ist eine sichere Lagerung durch die Neigung zu spontanen, exothermen Selbstpolymerisationsreaktionen nur mit Stabilisatoren möglich. Nach der MAK-Kommission der DFG gehört Acrolein zu den Stoffen mit erwiesener/möglicher krebserzeugender Wirkung (Kategorie 3B).

### 2.3.2. Herstellungs- und Verwendungsmöglichkeiten

Die zunehmende Bedeutung des Wertproduktes Acrolein wird durch die Betrachtung der Entwicklung der Herstellkapazitäten sichtbar. Während im Jahre 2002 eine Kapazität von  $241\,000\text{ t a}^{-1}$  zur Verfügung stand, stieg diese bis 2007 auf etwa  $435\,000\text{ t a}^{-1}$  stark an [Arn-2010]. Tabelle 2-3 zeigt die Verteilung der Produktionskapazitäten von Acrolein nach den Herstellern.

**Tabelle 2-3:** Geschätzte Produktionskapazitäten für Acrolein im Jahre 2007 [Arn-2010].

Hersteller	geschätzte Produktionskapazität / $\text{t a}^{-1}$
Degussa	150000
DOW	80000
Adisecco	80000
Arkema	70000
Sunimoto Chem.	35000
Daicel	10000

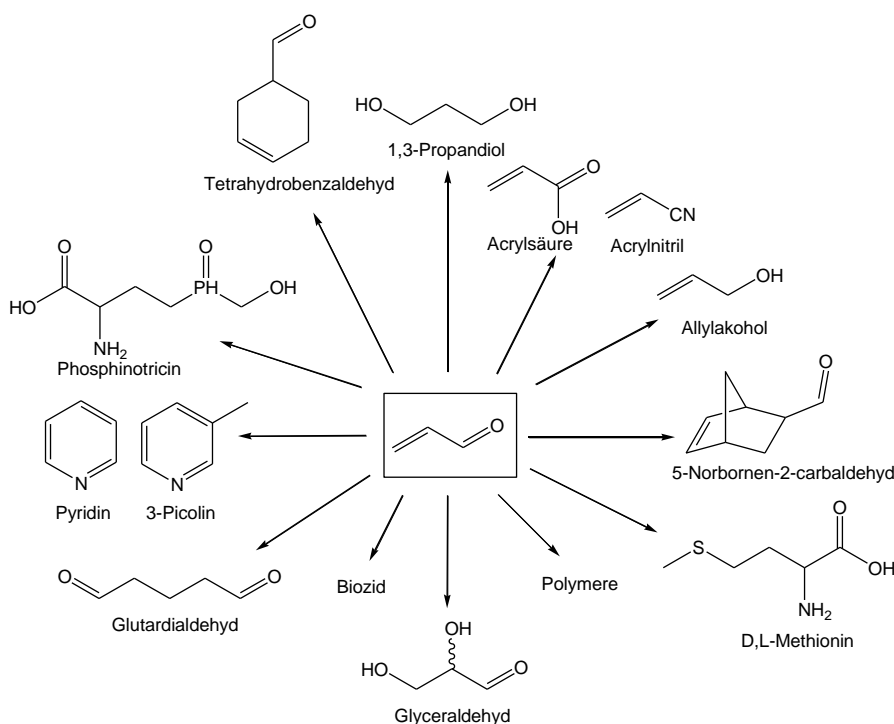
Die Firma *Degussa* entwickelte 1942 das erste kommerzielle Verfahren zur Acroleinherstellung, welches auf der Gasphasenkondensation von Acetaldehyd und Formaldehyd bei  $300 - 320\text{ °C}$  an Na-Silicat/ $\text{SiO}_2$ -Katalysatoren basierte [Sch-1950]. Ende der 50er-Jahre erfolgte die Umstellung auf die Produktion via Direktoxidation von Propen. Hierbei lieferte der von *Shell* eingesetzte  $\text{Cu}_2\text{O}$ -Katalysator zwar hohe Acrolein-Selektivitäten (70 - 85 %), doch war das Verfahren mit einem Propylen-Umsatz von 20 % nicht sehr wirtschaftlich [Hea-1948]. Erst der Einsatz von Bismutmolybdaten bzw. -phosphomolybdaten als aktivere Katalysatoren brachte den wirtschaftlichen Durchbruch der Direktoxidation von Propen zu Acrolein [Ido-1959, Cal-1960]. Bis heute wurden verschiedenste multi-Komponenten Metalloxid-Katalysatoren auf Basis von Molybdän und Bismut entwickelt, die bei der großtechnischen Gasphasenoxidation von Propen bei  $300 - 400\text{ °C}$  und 1,5 - 2,5 bar Verwendung finden. Mit dem heutigen Stand der Technik erreicht man eine Acrolein-Ausbeute bis zu 96 % bei einem Propen-Umsatz von 97 % [Kar-2000].

Der größte Teil des produzierten Acroleins wird zur direkten Oxidation zu Acrylsäure verwendet, welche durch Weiterverarbeitung zu Acrylaten zur Herstellung von z.B. Superabsorbent genutzt wird. Isoliertes Acrolein wird hauptsächlich für die Herstellung von D,L-Methionin, einem Futtermittelzusatz, verwendet.

Einen Überblick über die Verwendung von Acrolein gibt folgende Übersicht [Arn-2010]:

- Nicht isoliertes Zwischenprodukt zur Herstellung von Acrylsäure durch Oxidation und Acrylnitril durch Ammonoxidation.
- Reduktion zu Allylkohol.
- Diels-Alder-Reaktionen zu Geschmacks- und Geruchsstoffen wie z.B. 5-Norbornen-2-carbaldehyd oder zu 1,2,3,6-Tetrahydrobenzaldehyd, einem Baustein für Synthesen von Pharmazeutika, Fungiziden oder Geschmacksstoffen.
- Herstellung von D,L-Methionin als Futtermittel für Tiere.
- Acrolein selbst als Biozid und Ausgangsstoff zahlreicher Polymere .
- Oxidation zu D,L-Glyceraldehyd, der als Härtungssubstanz in Gerbmitteln für Leder Verwendung findet.
- Gewinnung von Glutardialdehyd als Biozid, Desinfektions- und Sterilisationsmittel.
- Umsetzung mit Ammoniak zu Gemischen von Pyridin und 3-Picolin in der Gasphase.
- Herstellung des starken Herbizids Phosphinotricin (*RoundUp*®).
- Gewinnung von 1,3-Propandiol, das als Monomer für Polyester wie z.B. Polytrimethylenterephthalat dienen kann (nicht technisch angewendet).

Folgendes Schema 2-12 fasst die Anwendungsmöglichkeiten des Acroleins graphisch zusammen.

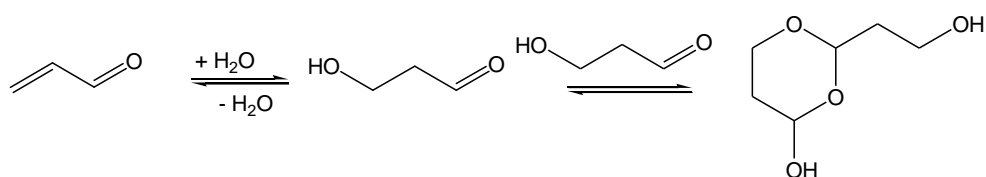


**Schema 2-12:** Anwendungsmöglichkeiten des Acroleins [Arn-2010].

### 2.3.3. Reaktionen

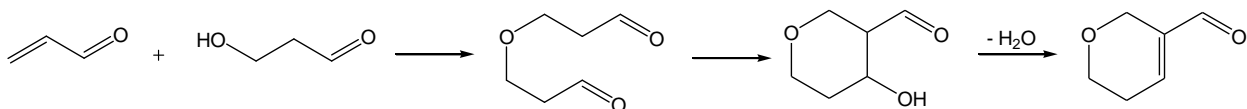
Im folgenden Abschnitt werden die für diese Arbeit relevanten Reaktionen von Acrolein mit Wasser, Alkoholen und Essigsäure sowie Dimerisierungs- und Polymerisationsreaktionen des Acroleins dargestellt. Die Bifunktionalität des Acrolein-Moleküls ermöglicht ein variables Reaktionsverhalten gegenüber verschiedenen Nukleophilen.

Durch Addition von Wasser an die Vinylgruppe erfolgt die Hydratisierung zu HPA. In verdünnter wässriger Lösung und *STP* liegen etwa 92 % der Acrolein-Moleküle hydratisiert vor [Bau-2010]. Das Gleichgewicht wird vor allem durch Säurezugabe bei tiefen Temperaturen (20 °C) in Richtung des Hydrats verschoben [Pre-1942]. Die Konzentration der Säure hat hierbei einen starken Einfluss auf die Geschwindigkeitskonstanten [Hal-1955]. Im pH-Bereich von 5-6 ist die Hydratisierung von Acrolein am geringsten [Bau-2010]. Höhere Konzentrationen an Acrolein (z.B. 25 % (g g<sup>-1</sup>)) führen zu höheren Umsätzen aufgrund diverser Reaktionsmöglichkeiten durch Kombination von Acrolein mit HPA und den jeweiligen Produkten. Die Umsatz-Steigerung wird durch höhere Temperaturen (100 °C) und lange Verweilzeiten im Minutenbereich verstärkt, wobei auch Polymerisation des Acroleins auftritt [Hat-1948]. Eine beobachtete Reaktion ist die Dimerisierung des HPA zu einem zyklischen Halbacetal (Schema 2-13) [Hal-1955].



**Schema 2-13:** Reaktionsgleichung der Hydratisierung von Acrolein und anschließender Dimerisierung [Hal-1955].

Reagiert das gebildete HPA mit Acrolein, so entsteht 4-Oxo-1,7-heptandial, welches unter intramolekularer Aldolreaktion zum 4-Hydroxytetrahydropyran-3-carboxaldehyd zyklisiert (Schema 2-14). Die Dehydratisierung zu 5,6-Dihydro-2H-pyran-3-carboxaldehyd erfolgt ausschließlich bei hohen Säurekonzentrationen [Smi-1975].

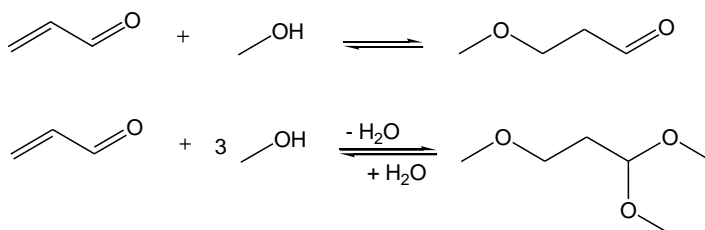


**Schema 2-14:** Reaktion von Acrolein mit HPA zum zyklischen Aldol und anschließender Dehydratisierung [Smi-1975].

Acrolein und HPA unterliegen zudem vor allem in verdünnten wässrigen Lösungen ( $< 1 \text{ mol L}^{-1}$ ) teilweise der Hydratisierung an der Carbonylgruppe. Die Rückreaktion von HPA zu Acrolein wird ebenfalls durch saure Bedingungen begünstigt [Bau-2010].

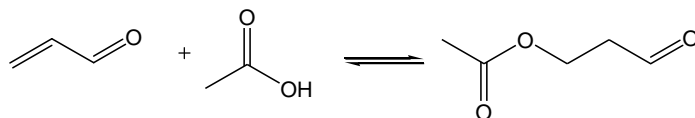
Analog der Addition von Wasser ergeben sich durch Verwendung von Ammoniak als Nukleophil in verdünnten Lösungen die mannigfaltigsten Umsatzmöglichkeiten. Neben sekundären und tertiären Aminen werden Ketten oder Zyklen erhalten, die durch Addition von Amino-Gruppen an die reaktionsfähige Doppelbindung entstehen. Als Hauptprodukt entsteht 1,3-Propylendiamin, wobei der größte Produktanteil aus einem heterogenen Gemisch aus höher siedenden Aminen besteht [Sch-1950].

Durch säurekatalysierte Anlagerung von Alkoholen an die Doppelbindung werden Alkoxypropionaldehyde erhalten. So wird durch Reaktion mit Methanol bevorzugt Methoxypropionaldehyd gebildet. Wenn Methanol sowohl an der Doppelbindung als auch an der Carbonylgruppe reagiert entsteht Trimethoxypropionaldehyd (Schema 2-15) [Smi-1975].



**Schema 2-15:** Reaktionen von Acrolein mit Methanol [Smi-1975].

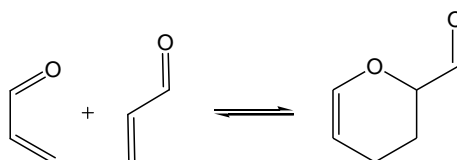
Unter Säurekatalyse können Carbonsäuren an die Doppelbindung des Acroleins addiert werden, wobei der Ester des 3-Hydroxypropionaldehydes entsteht (Schema 2-16). Die Reaktion von Essigsäure mit Acrolein verläuft ohne Katalysator erst bei Temperaturen über  $120^\circ\text{C}$  mit beachtlicher Geschwindigkeit. Bei höheren Temperaturen erfolgen vermehrt Zersetzungsreaktionen [Smi-1975].



**Schema 2-16:** Reaktion von Acrolein mit Essigsäure [Smi-1975].

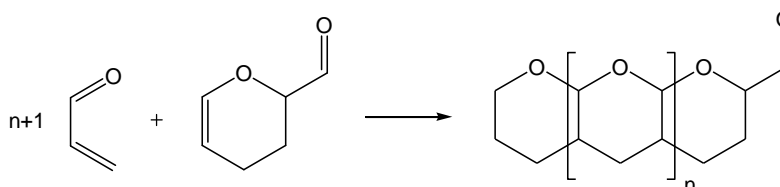


Acrolein besitzt zwei konjugierte Doppelbindungen aus Carbonyl- und Vinylfunktion und stellt entsprechend ein 1,3-Dien dar. Folglich ist auch eine Dimerisierung durch eine *Diels-Alder*-Reaktion zum thermischen Dimer (3,4-Dihydro-2*H*-pyran-2-carboxaldehyd) zu beobachten (Schema 2-17) [Rim-1977]. Der Großteil der *Diels-Alder*-Produkte vom Acrolein sind stabil und werden erst bei Temperaturen über 400 °C in die Ausgangsprodukte gespalten.



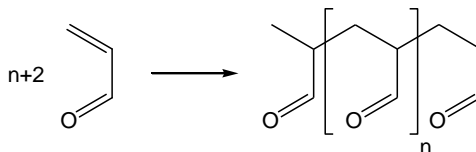
**Schema 2-17:** Reaktionsgleichung der Dimerisierung von Acrolein.

Über weitere *Diels-Alder*-Reaktionen kann es zur Polymerisation des Acrolein-Dimers kommen (Schema 2-18). Auch die Bildung eines Polyacetals aus dem Dimer wurde beobachtet. Doch neigen die gebildeten Polymere bei Temperaturen über 185 °C zur vollständigen Depolymerisation [Sch-1964].



**Schema 2-18:** Reaktionsgleichung der Polymerisation von Acrolein via *Diels-Alder*-Reaktion [Sch-1964].

Eine weitere bekannte Polymerisationsreaktion ist die radikalische Polymerisation, die nicht nur in unverdünnten Acrolein-Lösungen sondern auch in sauren wässrigen Lösungen stattfinden kann. Hierbei reagiert ausschließlich die Vinylgruppe und bildet Makromoleküle mit seitenständigen Aldehydgruppen (Schema 2-19) [Sch-1964].



**Schema 2-19:** Reaktionsgleichung der Polymerisation des Acroleins über die Vinylgruppe [Sch-1964].

---

Finden zudem Polymerisationen über die Carbonylgruppe statt, bilden sich dreidimensional verzweigte, sehr schwer lösliche Polymere. Man spricht daher auch von Fällungspolymerisation [Sch-1964]. Die Reaktionen können u. a. durch die Zugabe von Basen ausgelöst werden.

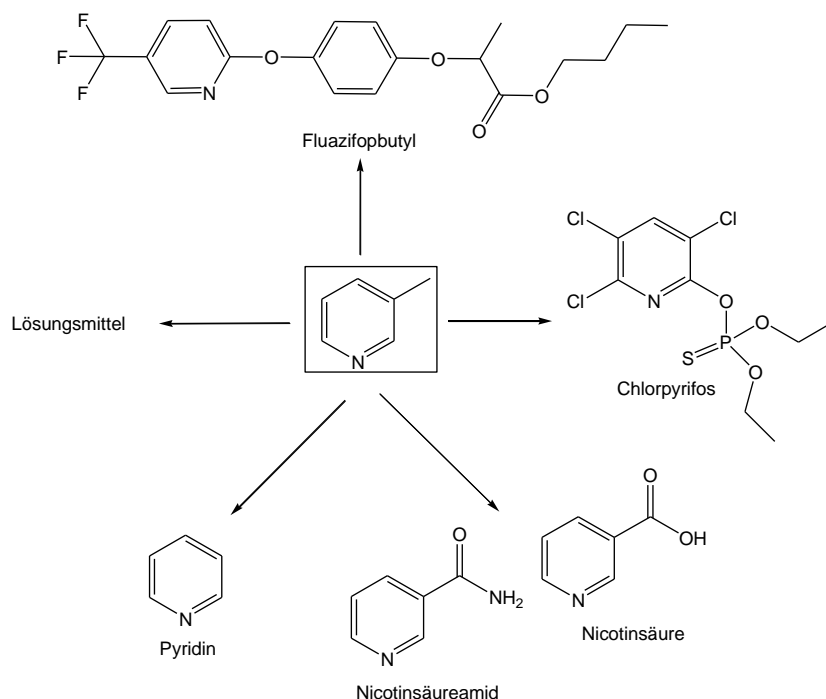
## 2.4.3-Methylpyridin

### 2.4.1. Eigenschaften und Verwendung

3-Methylpyridin, auch 3-Picolin oder  $\beta$ -Picolin genannt, ist eine farblose bis gelbliche bei Standardbedingungen flüssige Substanz ( $T_{\text{sied}} = 144\text{ °C}$ ) mit pyridinartigem Geruch. Es ist entzündlich und mit einem Dampfdruck von 6 hPa bei 20 °C wenig flüchtig. Dämpfe von 3-Methylpyridin können mit Luft beim Erhitzen des Stoffes über seinen Flammpunkt (36 °C) ein explosionsfähiges Gemisch bilden. Mit Wasser und Alkoholen ist das Pyridin-Derivat mischbar und bildet mit Wasser ein azeotropes Gemisch mit 63 % Wasser (Massenanteil), welches einen Siedepunkt von 97 °C aufweist [Shi-2010]. Zudem reagiert es in Wasser mittelstark basisch ( $\text{p}K_{\text{B}} = 8,37$  bei 20 °C) und lässt sich gut durch Extraktion von Wasser trennen ( $\lg K$  (Oktanol/Wasser) = 1,2) [Ifa-2008].

Hauptsächlich wird 3-Methylpyridin als Ausgangssubstanz für Agrochemikalien und Pharmazeutika verwendet. Hierbei sind vor allem die Herstellung des Insektizids Chlorpyrifos und des Herbizids Flauzifopbutyl zu nennen. Durch katalytische Ammonoxidation wird aus 3-Methylpyridin Nicotinsäurenitril gewonnen, welches durch basische Hydrolyse zu den Nahrungsergänzungsmitteln Nicotinsäureamid oder Nicotinsäure (Niacin) weiterverarbeitet werden kann. Auch wird eine gewisse Menge an 3-Methylpyridin durch katalytische Dealkylierung in Gegenwart von Luft und Wasserdampf zu Pyridin umgesetzt. Darüber hinaus können Pyridin und dessen Derivate als basische Lösungsmittel bei Dehydrochlorierungsreaktionen und als Extraktionsmittel für Antibiotika verwendet werden.

Folgendes Schema 2-20 fasst die Anwendungsmöglichkeiten des 3-Methylpyridins graphisch zusammen.

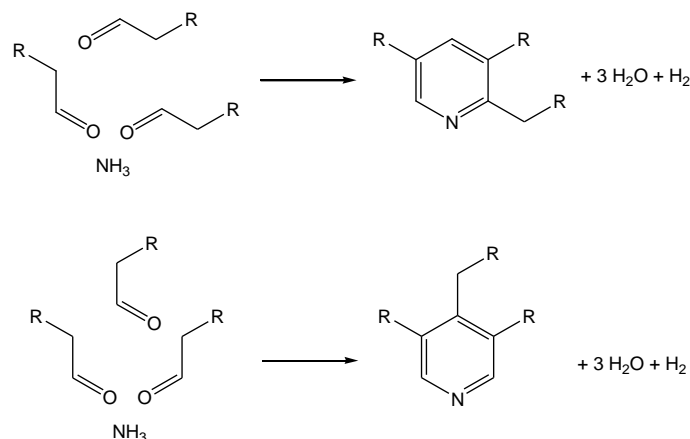


**Schema 2-20:** Anwendungsmöglichkeiten des 3-Methylpyridins [Shi-2010].

## 2.4.2. Industrielle Herstellungsverfahren

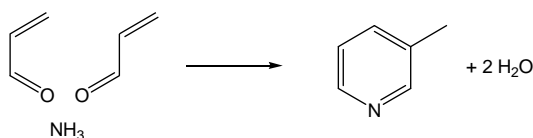
Bis in die 1950er Jahre wurden die meisten Pyridine aus Steinkohlenteer gewonnen. Aufgrund des niedrigen Anteils dieser Substanzen im Teer (z.B. Pyridin-Anteil von etwa 0,1 %) und der aufwendigen Aufarbeitung des isolierten Substanzgemisches erlangten synthetische Herstellungsverfahren eine immer größere Bedeutung. So konnten 1988 über 95 % der Pyridine aus synthetischen Prozessen gewonnen werden [Kir-2010].

Die Hauptsyntheseroute zur Darstellung von Pyridin-Basen ist die Umsetzung von Aldehyden oder Ketonen mit Ammoniak in der Gasphase an sauren Festbettkatalysatoren. Die erstmals von *Chichibabin* untersuchte Reaktion wird gewöhnlich bei 350-550 °C an Oxiden und Silikaten des Aluminiums durchgeführt, wobei diverse Pyridine erhalten werden können [Chi-1924]. Schema 2-21 illustriert die Vielfalt an möglichen Produkten durch die Reaktionen von Aldehyden mit Ammoniak.



**Schema 2-21:** Reaktionen von Aldehyden und Ammoniak zu Pyridin-Basen [Shi-2010].

So kann z.B. durch Umsetzung von Acetaldehyd mit Ammoniak ein Gemisch aus 2-Methylpyridin und 4-Methylpyridin gewonnen werden. Auch  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen wie z.B. Acrolein können als Edukte eingesetzt werden, wobei durch die Zyklisierungsreaktion 3-Methylpyridin entsteht (Schema 2-22).



**Schema 2-22:** Reaktionsgleichung der Umsetzung von Acrolein mit Ammoniak zu 3-Methylpyridin [Shi-2010].

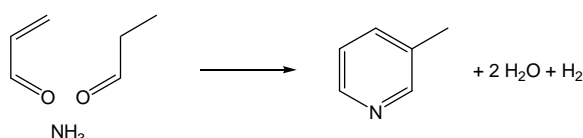
Neben 3-Methylpyridin wird bei der industriellen Herstellung aus Acrolein ein gewisser Anteil an Pyridin aufgrund der Dealkylierungsreaktion von 3-Methylpyridin erhalten. Das Verhältnis von 3-Methylpyridin zu Pyridin kann je nach verwendetem Katalysator bzw. der Menge an Sauerstoff im Eduktstrom variieren. Die Produkte werden nicht im stöchiometrischen Verhältnis gebildet, wie Tabelle 2-4 zeigt.

**Tabelle 2-4:** Übersicht der Ausbeuten an Pyridin und 3-Methylpyridin bei verschiedenen industriellen Verfahren ausgehend von Acrolein und Ammoniak [Shi-2010].

Hersteller	Katalysator	Ausbeute / %		Literatur
		Pyridin	3-Methylpyridin	
Degussa	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgF}_2$	25	49	[Bes-1977]
ICI	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{SiF}_2$	62	15	[Swi-1969]
Nippon Kayaku	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CdF}_2$	26	56	[Wat-1970]
Koei Chemical	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MnF}_2$	20	45	[Min-1971]
Daicel Chemical	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	22	49	[Dai-1981]

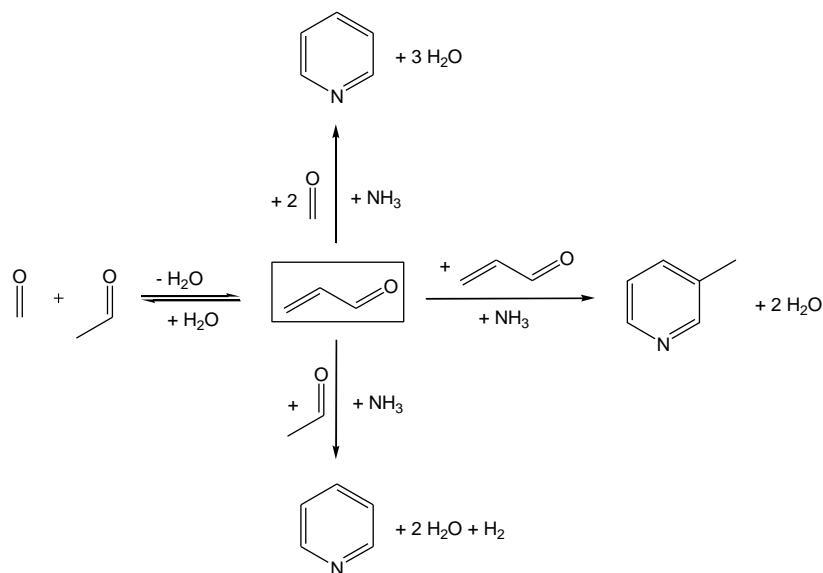
Als Katalysatoren werden hauptsächlich Fluorokieselsäure oder Fluoroborsäure enthaltende Aluminiumsilikate [Swi-1969] oder zeolithische Molekularsiebe mit Zusätzen an Lanthan eingesetzt [Dai-1981, Par-1970]. Zudem kommen Oxide des Aluminiums mit unterschiedlichen Fluorverbindungen zum Einsatz, die mit Sauerstoff vorbehandelt bzw. regeneriert werden [Bes-1977, Min-1971, Wat-1970]. Die Aufarbeitung des Reaktorausstrags erfolgt durch Extraktion und mehrfacher Rektifikation zur Rückgewinnung des Extraktionsmittels und Trennung der Pyridinbasen. Der Extraktionsschritt ist aufgrund der stöchiometrisch anfallenden Wassermengen (s. Schema 2-22) und des azeotropen Verhaltens von Mischungen aus Pyridinbasen und Wasser praktisch unumgänglich. Eine maximale Ausbeute an 3-Methylpyridin von 56 % ist für Verfahren ausgehend von Acrolein ersichtlich [Wat-1970].

Eine weitere Möglichkeit der 3-Methylpyridin-Gewinnung ist der Einsatz von Mischungen aus Acrolein und anderen Aldehyden wie z.B. Propionaldehyd (Schema 2-23) [Bes-1978]. So wird durch Umsetzung von Acrolein und Propionaldehyd mit Ammoniak mit einem dreifachen stöchiometrischen Überschuss 3-Methylpyridin mit einer Ausbeute von 91 % erhalten [Höl-1988]. Die Reaktionstemperatur liegt bei 400 °C und die Reaktion läuft in Gegenwart eines Zeolithen des Pentasiltyps ab.



**Schema 2-23:** Reaktionsgleichung der Umsetzung von Acrolein und Propionaldehyd mit Ammoniak zu 3-Methylpyridin [Shi-2010].

Die Verwendung von Acetaldehyd und Formaldehyd zählt zu einem der gängigsten Methoden zur Produktion von Pyridin und 3-Methylpyridin. Hierbei wird Acrolein zunächst über eine Aldolkondensation von Formaldehyd und Acetaldehyd gebildet und reagiert mit Ammoniak zu 3-Methylpyridin sowie Acet- bzw. Formaldehyd und Ammoniak zu Pyridin. In Schema 2-24 sind die Reaktionen ausgehend von Acrolein dargestellt. Die Reaktion verläuft in Gegenwart von Sauerstoff bevorzugt zu Pyridin ab [Har-1972], wobei bei Abwesenheit von Sauerstoff etwa gleiche Mengen der Pyridinbasen gebildet werden [Dar-1978]. Eine maximale Ausbeute von 29 % an 3-Methylpyridin wird erreicht, wobei als weitere Produkte hauptsächlich 2- und 4-Methylpyridin aus Acetaldehyd und Ammoniak gebildet werden [Gri-1973].



**Schema 2-24:** Reaktionsschema der Bildung von 3-Methylpyridin und Pyridin aus Acrolein bzw. Acetaldehyd und Formaldehyd [Shi-2010].

Desweiteren ist die Herstellung von Pyridin und 3-Methylpyridin durch Umsetzung von C1-C4 Aldehyden, C3-C5 Ketonen oder Mischungen besagter Carbonylverbindungen mit Ammoniak in Gegenwart von Methanol, Wasser oder Wasserstoff bekannt. Hierbei werden u. a. Zeolithe des Typs ZSM-5 [Cha-1980] und MCM-22 oder MCM-49 [Ang-1995] als saure Festbettkatalysatoren eingesetzt.

Eine unkonventionelle Möglichkeit der 3-Methylpyridin-Produktion ist die Herstellung über katalytische Hydrierung von 2-Methylglutarsäuredinitril zu 3-Methylpiperidin und anschließende Dehydrierung zu 3-Methylpyridin [Dau-1979, Fue-1976, Gel-1978]. Die einstufige Durchführung in der Gasphase an palladiumhaltigen Katalysatoren gibt Ausbeuten von 50 % [Reb-1982].

Generell stehen den Vorteilen hoher Selektivitäten und Ausbeuten an 3-Methylpyridin der beschriebenen Verfahren in der Gasphase nachteilige Faktoren wie geringe Katalysatorstandzeiten bzw. häufige Katalysatorregeneration sowie geringe Raum-Zeit-Ausbeuten gegenüber. Daher ist die effiziente Darstellung von 3-Methylpyridin durch Umsetzung von Aldehyden Gegenstand der aktuellen Forschung und Entwicklung. Eine Alternative hierbei bietet die Reaktionsführung in wässrigen Lösungen, welche im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

---

### 2.4.3. Herstellung in wässrigen Medien

Bereits 1921 beschrieb eine Patentschrift der *Farbwerke Hoechst* (GB 147 101) die Darstellung von Pyridinbasen aus Formaldehyd, Paraldehyd und Aceton in wässrigen ammoniakalischen Lösungen bei 180 °C und 6 - 8 Stunden Verweilzeit [Hoe-1921]. Zugabe von Formaldehyd verstärkt die Bildung von Methylpyridinen, wobei die Anwesenheit von Aceton die Bildung symmetrischer Trimethylpyridine zur Folge hat. Auch wird ein Einfluss von Ammoniumsalzen auf die Reaktionsführung erwähnt.

*Grayson* untersuchte die Synthese von Pyridinen aus Mischungen von Aldehyden oder Ketonen mit Ammoniak in wässriger Phase durch kontinuierliche Zugabe der Carbonylverbindungen in die Reaktionslösung [Gra-1984]. Als Reaktionslösung wurden wässrige Ammoniumsalz- oder Alkalimetallsalzlösungen und organische Amide verwendet, welche zumeist mit Ammoniakwasser angereichert wurden, um einen pH-Wert > 7 einzustellen. Die Zugabe der Carbonylverbindungen erfolgte durch kontinuierliche Dosierung bei 220 - 230 °C über einen Zeitraum von > 30 min, wobei sich Drücke von 3 - 5 MPa im Autoklaven einstellten.

Eine maximale 3-Methylpyridin-Ausbeute von 66 % wurde durch Reaktion des Formaldehyd-Äquivalenten Hexamethylentetramin mit dem Acetaldehyd-Äquivalenten Paraldehyd erreicht. Weitere Versuche mit unterschiedlichen Stoffmengen-Verhältnissen von Acetaldehyd und Formaldehyd in  $\text{NH}_4\text{HPO}_4$ -Lösungen zeigten, dass sich 3-Methylpyridin vorzugsweise bei einem äquimolaren Verhältnis beider Aldehyde bildet. Überschuss an Acetaldehyd führt zur vermehrten Bildung von 3-Ethylpyridin, während bei Umsetzung von reinem Acetaldehyd hauptsächlich 5-Ethyl-2-methylpyridin (MEP) entsteht.

Die Umsetzung von Acrolein in einer  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung führt zu einer ähnlichen Produktverteilung wie die Umsetzung von äquimolaren Mengen an Acetaldehyd und Formaldehyd. Begründet wird dies durch die Bildung der Aldehyde unter Reaktionsbedingungen durch Aldol- bzw. Retro-Aldol-Reaktion. Auch werden durch Einsatz von Mischungen aus Acrolein, Acetaldehyd, Formaldehyd und Paraldehyd ähnliche Resultate erhalten wie bei Einsatz der entsprechenden Stoffmengen-Verhältnissen von Acet- und Formaldehyd. Im Gegensatz zur Gasphase wird die Ausbeute an 3-Methylpyridin durch Zugabe von Propionaldehyd nicht erhöht. Eine vermehrte Bildung von 3,5-Dimethylpyridin, welches durch Umsetzung von Formaldehyd mit Propionaldehyd entsteht, ist zu beobachten. Zudem wird Pyridin in wässriger Phase nur als Nebenprodukt in geringen Mengen erhalten. In Tabelle 2-5 sind die erhaltenen Ausbeuten der Pyridine bei der Umsetzung von Acrolein mit/ohne Zusätze dargestellt.

**Tabelle 2-5:** Synthese von Pyridinen aus acroleinhaltigen Reaktionsmischungen in wässriger  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung ( $3,4 \text{ mol L}^{-1}$ ) bei  $230^\circ\text{C}$  [Gra-1984].

Edukte / molares Verhältnis	Ausbeute / %					
	1	2	3	4	5	6
Acrolein	1	55	8	1	0,7	0,2
Acrolein : Formaldehyd / 4 : 1	0,5	53	2	0,3	1,5	0
Acrolein : Paraldehyd : Formaldehyd / 2 : 3 : 2	1,5	57	24	4	1	3
Acrolein : Propionaldehyd / 2 : 1	0,6	34	5	1	36	0,4

1: Pyridin, 2: 3-Methylpyridin, 3: 3-Ethylpyridin, 4: 2,5-Dimethylpyridin, 5: 3,5-Dimethylpyridin, 6: 5-Ethyl-2-methylpyridin

Auch wird 3-Methylpyridin als Hauptprodukt bei der Umsetzung von Formaldehyd mit Crotonaldehyd erhalten. Hierbei dient Crotonaldehyd als Acetaldehyd-Precursor, da es durch Retro-Aldolreaktion *in-situ* zu Acetaldehyd reagiert. Verwendet man langkettige Aldehyde ( $> \text{C}_3$ ) bei der Umsetzung mit Formaldehyd entstehen 3,5-Dialkylpyridine. Auch wird auf die vermehrte Bildung von 3- oder 5-substituierte Pyridine in der wässrigen Phase im Gegensatz zu 2- oder 4-substituierte Pyridine in der Gasphase hingewiesen. Zudem wird ein Reaktionsmechanismus postuliert, auf den im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

Nicholson untersuchte die Synthese von Pyridinbasen bei der Umsetzung von Acrolein mit Ammoniumacetat in einer Propionsäure-Lösung [Nic-1971]. Durch Variation der Temperatur ( $15 - 150^\circ\text{C}$ ) und des pH-Wertes ( $\text{pH} = 1 - 7$ ) bei 30 min Verweilzeit und Umgebungsdruck konnte er eine maximale Ausbeute an 3-Methylpyridin von 33 % erhalten. Durch Zugabe von Acetaldehyd und/oder Übergangsmetallsalzen konnte die Ausbeute nicht erhöht werden.

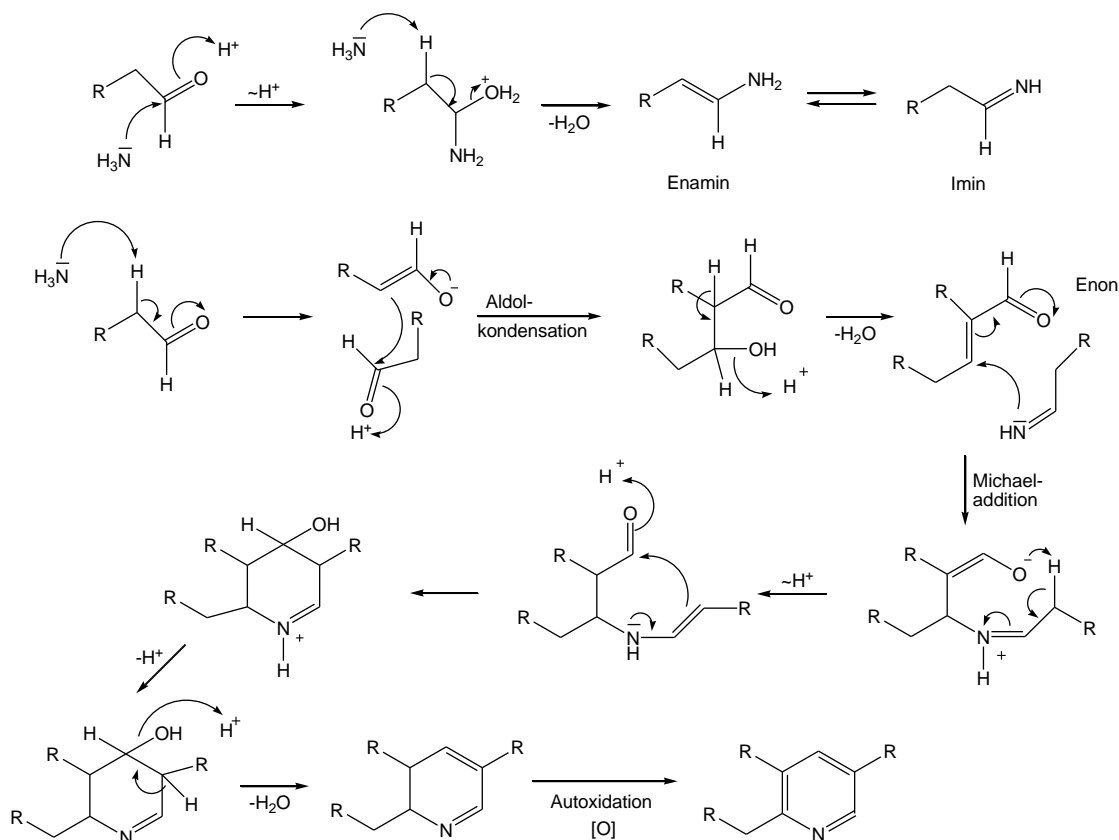
Die industrielle Herstellung von Pyridinbasen in wässrigen Lösungen ist vom *Montecatini-Edison*-Prozess bekannt, in dem MEP aus Lösungen von Paraldehyd, Ammoniak und Essigsäure gewonnen wird [Shi-2010]. Hierbei wird Paraldehyd durch Trimerisierung von Acetaldehyd in Schwefelsäure hergestellt und anschließend mit 30-40 %iger wässriger Ammoniak-Lösung und Essigsäure bei  $220 - 230^\circ\text{C}$  und  $10 - 20 \text{ MPa}$  umgesetzt. Die Ausbeute beträgt etwa 70 %, wobei als Nebenprodukte 2- und 4-Methylpyridin entstehen. Auch kann MEP durch direkte Reaktion von Acetaldehyd in wässrigen Ammoniumsalzlösungen mit einer Ausbeute von 81 % erhalten werden [Ros-1974].

#### 2.4.4. Reaktionsmechanismen der 3-Methylpyridin-Synthese

Die Kondensation von Aldehyden, Ketonen,  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen mit Ammoniak und dessen Äquivalenten wurde erstmals von Chichibabin eingehend untersucht [Chi-1906]. Ein allgemeiner Synthesevorschlag für die Kondensation von Aldehyden mit Ammoniak



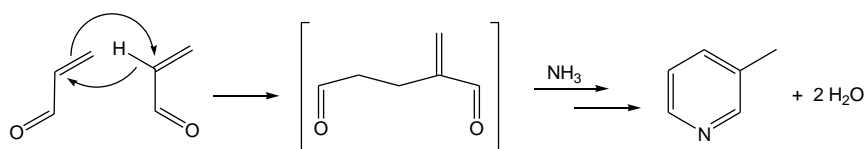
wurde von *Li* beruhend auf den Erkenntnissen von *Chichibabin* gemacht (Schema 2-25) [Li-2006]. Hierbei verläuft die Reaktion primär über die Bildung eines Enamins bzw. Imins und anschließender Michael-Addition des Imins an ein durch Aldolkondensation gebildetes Enon. Über Ringschluß und Autooxidation erhält man Pyridin bzw. das entsprechende Derivat.



**Schema 2-25:** Mechanismus der Pyridin-Synthese nach Chichibabin [Li-2006].

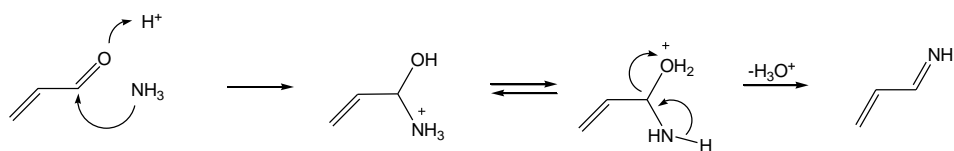
Die Reaktionsgeschwindigkeiten der Enonbildung und der folgenden Michael-Addition werden durch elektronenziehende Reste (R) erhöht [Dav-1999]. Daher ist die in Schema 2-25 vorgeschlagene Syntheseroute nach *Chichibabin* für die Stoffgruppe der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen eher nicht zutreffend.

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Pyridinbasen-Synthese aus Acrolein und Ammoniak sind zumeist Arbeiten in der Gasphase bekannt, wobei für die Reaktion in flüssiger Phase durchaus andere Reaktionswege möglich sind [Gra-1984]. *Mühlstädt* untersuchte die Umsetzungen von Dimeren des Acroleins mit Ammoniak in der Gasphase (400 °C) über Oxide des Siliziums und Aluminiums als Katalysatoren [Müh-1970]. Hierbei wurden übereinstimmende Ergebnisse durch Reaktionen von Acrolein und des thermischen Acrolein-Dimers (3,4-Dihydro-2H-pyran-2-carboxaldehyd) erhalten, wodurch man eine quantitative Spaltung des thermischen Dimers zu Acrolein unter Reaktionsbedingungen annahm. Hingegen ergab die Gegenüberstellung der Versuchsergebnisse der Reaktionen von Acrolein und 5,6-Dihydro-2H-pyran-3-carboxaldehyd, welches durch Dimerisierung des Acroleins über Aldolreaktionen entsteht, ein unterschiedliches Produktspektrum. Daraus konnte geschlossen werden, dass die untersuchten Dihydropyrane nicht Zwischenprodukte der Pyridinbasenbildung aus Acrolein und Ammoniak sein können bzw. dass eine Dimerisierung von Acrolein über Dien- oder Aldolreaktion nicht stattfindet. Es wurde angenommen, dass die Bildung von 3-Methylpyridin aus Acrolein in der Gasphase durch eine Addition der Doppelbindung der  $\alpha$ -Position des einen an die  $\beta$ -Position des anderen Acrolein-Moleküls unter gleichzeitiger Verschiebung eines Protons und anschließendem Ringschluß durch 1,5-Kondensation erfolgt (Schema 2-26) [Müh-1970].



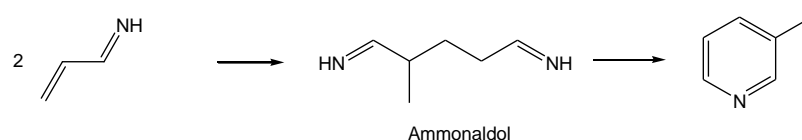
**Schema 2-26:** Vorgeschlagener Mechanismus der 3-Methylpyridin-Synthese aus Acrolein und Ammoniak in der Gasphase nach *Mühlstädt* [Müh-1971].

Durch Untersuchungen der Reaktionen von reinem Acetaldehyd, Acetaldehyd/Formaldehyd-Gemischen und reinem Acrolein mit Ammoniak in der Gasphase an Alumosilikaten wurde von *Vetrova* ein Mechanismus ausgehend von Iminzwischenstufen postuliert [Vet-1973]. Im Falle des Acroleins kann die Bildung des Imins durch den in Schema 2-27 dargestellten Mechanismus ablaufen.



**Schema 2-27:** Reaktionsmechanismus der Bildung des Enims aus Acrolein [Vet-1973].

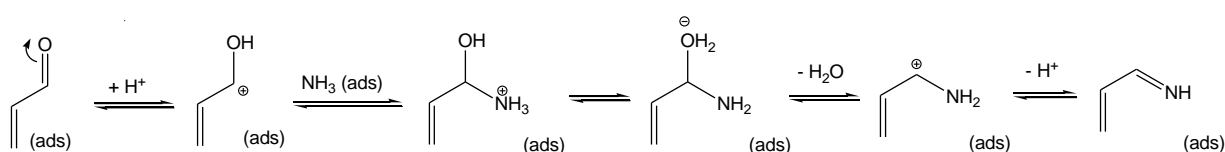
Begründet wird der Mechanismus-Vorschlag durch unterschiedliche Produktverteilungen bei Verwendung von Acetaldehyd/Formaldehyd-Gemischen und Acrolein und der Folgerung, dass keine Aldehydkondensationen unter den gegebenen Bedingungen stattfinden. Aufgrund der Reaktivität der Imine in Gegenwart von sauren Katalysatoren und hohen Temperaturen können Kondensations- und Polymerisationsreaktionen der Imine erfolgen. So wird die Bildung eines Ammonaldols durch Kondensation von zwei Enimin-Molekülen angenommen, welches durch intramolekulare Zyklisierung zum 3-Methylpyridin reagieren soll. In Schema 2-28 ist die vorgeschlagene Syntheseroute schematisch dargestellt, wobei der genaue Mechanismus unklar bleibt.



**Schema 2-28:** Schematisch vorgeschlagener Syntheseweg der 3-Methylpyridin-Synthese aus Acrolein und Ammoniak in der Gasphase nach *Vetrova* [Vet-1973].

Die Produktion von Pyridin aus Acrolein und Ammoniak wird durch thermische Spaltung der Ammonaldole und anschließende intramolekulare Zyklisierung begründet. Die Herstellung durch Dealkylierung von 3-Methylpyridin wird aufgrund der Stabilität von 3-Methylpyridin unter den gegebenen Versuchsbedingungen ausgeschlossen. Die Bildung höher substituierter Pyridinbasen (z.B. Lutidine) wird durch den Umsatz langkettiger bzw. höher verzweigter Ammonaldole erklärt.

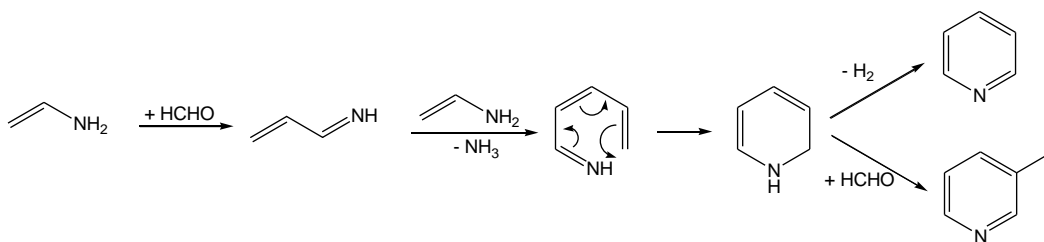
Der Mechanismus der Iminbildung für Reaktionen von C1 - C4-Aldehyden während der heterogen katalysierten Gasphasenreaktion mit Überschuss an Ammoniak an Alumosilikaten wurde von *Antonova* eingehend untersucht [Ant-1980]. Hierbei wurde ein Mechanismus über Carbenium-Ionen und nukleophile Substitution ( $S_N2$ ) zu Alkylol-Derivaten und anschließende Bildung von Aldehydiminen durch Wasser- und Protonenabspaltung formuliert (Schema 2-29).



**Schema 2-29:** Vorgeschlagener Syntheseweg der Eniminbildung aus Acrolein und Ammoniak in der Gasphase an sauren Festbettkatalysatoren nach *Antonova* [Ant-1980].

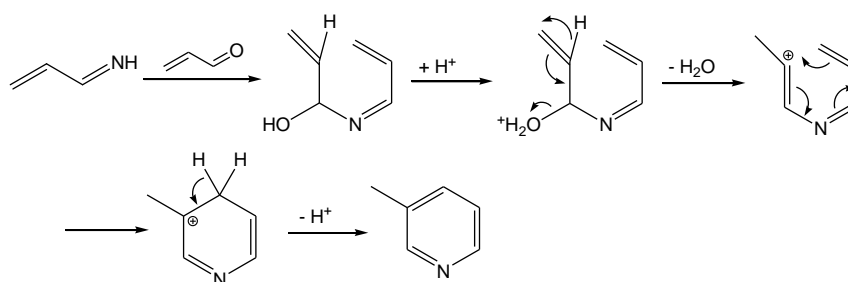
Gestützt wird die Annahme des Imins als reaktive Zwischenstufe der 3-Methylpyridin-Synthese durch Experimente bezüglich des Effekts der Azidität des verwendeten Oxidationskatalysators. Diesbezüglich konnte ein für die Iminbildung typisches Optimum der Azidität des Katalysators festgestellt werden, da auf der einen Seite die Wasserabspaltung durch eine höhere Protonenkonzentration begünstigt wird, andererseits durch die gleichzeitige Protonierung des Nucleophils dessen Konzentration abnimmt. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl vom Partialdruck des Ammoniaks als auch des Acroleins abhängt, was für den vorgeschlagenen bimolekularen Mechanismus spricht.

Auch für die Reaktion verschiedener Aldehyde und Ketone sowie Mischungen aus diesen in flüssiger Phase wurden Mechanismen für die Bildung von Pyridinbasen vorgeschlagen [Gra-1984]. Dabei reagiert das Enamin aus Acetaldehyd zunächst mit Formaldehyd zum Imin, welches wiederum mit einem weiteren Molekül Enamin zum Dienal reagiert. Über einen electrocyclischen Ringschluß erhält man Dihydropyridin als Zwischenstufe. Anschließende Dehydrierung oder Addition von Formaldehyd führen dann zu 3-Methylpyridin und Pyridin (Schema 2-30). Somit sollte bei Einsatz von Acrolein zunächst die Spaltung zu Acetaldehyd und Formaldehyd erfolgen, welche nach dem vorgeschlagenen Mechanismus zu den Pyridinen weiter reagieren. Beachtlich ist die Rolle des Formaldehyds, das abschließend als Wasserstoff-Transfer-Reagenz zur Aromatisierung des Dihydropyridins dient. *Grayson* weist zudem auf die untergeordnete Rolle der Dehydrierung in der flüssigen Phase im Gegensatz zur Gasphase hin. Als Begründung wird die bevorzugte Reaktion in der flüssigen Phase von vier Aldehyd- oder Keton-Molekülen mit Ammoniak erwähnt, wodurch Pyridine mit „korrekten“ Oxidationsstufen entstehen, die eine abschließende Oxidation oder Reduktion nicht benötigen [Gra-1984]. In der Gasphase hingegen soll die Reaktion über drei Moleküle der Carbonylverbindungen mit Ammoniak ablaufen.



**Schema 2-30:** Vorgeschlagener Mechanismus der 3-Methylpyridin- und Pyridin-Synthese in der Flüssigphase nach *Grayson* [Gra-1984].

Beruhend auf den Literaturvorschlägen bezüglich der Mechanismen und Reaktionswege der Pyridinbildung aus Carbonylverbindungen wird ein eigener Reaktionsmechanismus der 3-Methylpyridin-Synthese aus Acrolein und Ammoniak in wässriger Lösung vorgestellt (Schema 2-31). Dieser geht ebenfalls von der Bildung eines Imins aus Acrolein und Ammoniak aus. Weitere Kondensation mit Acrolein, Wassereliminierung mit Wasserstoffmigration, elektrocyclischer Ringschluss und abschließende Protonabspaltung führen schließlich zum 3-Methylpyridin.



**Schema 2-31:** Vorgeschlagener Mechanismus der 3-Methylpyridin-Synthese aus Acrolein und Ammoniak.

## 2.5.Acetonitril

### 2.5.1. Eigenschaften und Verwendung

Acetonitril, auch Methylcyanid genannt, ist eine farblose, leicht entzündliche Flüssigkeit ( $T_{\text{sied}} = 82\text{ °C}$ ) mit aromatischem Geruch. Aufgrund des hohen Dipolmoments (3,84 D) und der relativ hohen Dielektrizitätskonstante von 38,8 (20 °C) ist es mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar und bildet ein azeotropes Gemisch mit 30 % (mol mol<sup>-1</sup>) bzw. 16,3 % (g g<sup>-1</sup>) Wasser, welches einen Siedepunkt von 76,5 °C aufweist [Eco-2001]. Zudem reiht sich Acetonitril in der Elutionskraft (Wechselwirkung mit Kieselgel) zwischen den gängigen Lösemitteln Tetrahydrofuran und Methanol ein. Bei starkem Erhitzen und im Brandfall entstehen die stark giftigen Stickoxide und Cyanwasserstoff, während Acetonitril/Luft-Gemische explosionsfähig sind. Zugabe von starken Mineralsäuren führt zur Polymerisation des aliphatischen Nitrils [Pol-2010].

Acetonitril findet sowohl in der technischen Chemie als auch in den organischen Synthesen Verwendung. Aufgrund des breiten Lösungsvermögens für viele ionische und apolare Substanzen wird es im Labor als mittelpolarer Solvens verwendet. Die zusätzliche geringe Viskosität und geringe chemische Reaktivität machen es vor allem in der Hochleistungs-Flüssigchromatographie

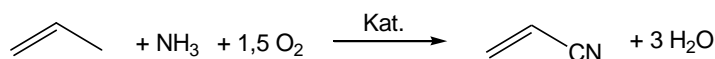
(HPLC) zu einem der gängigsten Eluenten. Industriell wird es als Lösemittel hauptsächlich zur Extraktion von 1,3-Butadien und bei der Synthese von Antibiotika genutzt. Anwendung als Reaktionspartner findet es bei der Produktion von Malonsäuredinitril und den Synthesen von Trimethylorthoacetat und Acetamidinhydrochlorid [Pol-2010].

## 2.5.2. Herstellungsmöglichkeiten

Einen Überblick über die Herstellungsmöglichkeiten von aliphatischen Nitrilen gibt folgende Übersicht [Pol-2010]:

- Umsetzung von stickstofffreien Precursoren wie Alkanen, Olefinen, Alkoholen, Aldehyden oder Säuren mit Ammoniak.
- Bildung der Nitrilgruppe aus stickstoffhaltigen Molekülen wie Aminen oder Amiden.
- Reaktionen von Cyanwasserstoff mit ungesättigten Verbindungen oder Carbonylgruppen sowie Substitutionsreaktionen mit Cyanidionen.
- Reaktionen des aktivierten, der Nitrilgruppe benachbarten Kohlenstoffs des nitrilhaltigen Precursors.

Der oben beschriebene erste Syntheseweg wird im *Sohio*-Verfahren angewendet, welches das industriell wichtigste Verfahren zur Herstellung von Acryl- oder Methacrylnitril aus Propen bzw. Isobuten ist. Es handelt sich dabei um eine katalytische Ammonoxidation, bei der ein Olefin mit Ammoniak in Gegenwart von Sauerstoff in der Gasphase reagiert (Schema 2-32). Der Oxidationskatalysator besteht auf Basis von Vanadium oder Molybdän.

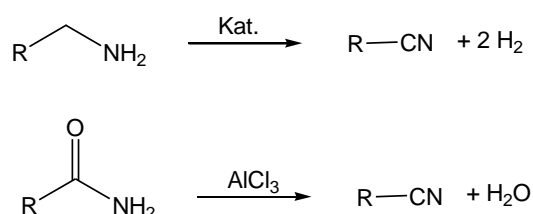


**Schema 2-32:** Reaktionsgleichung der Ammonoxidation von Propen zu Acrylnitril.

Bei diesem Prozess wird Acetonitril in relativ geringen Mengen als Nebenprodukt erhalten. Obwohl pro gebildeten 1000 kg Acrylnitril nur etwa 30 - 40 kg Acetonitril gewonnen werden, gilt der *Sohio*-Prozess als industriell wichtigste Route zur Produktion von Acetonitril. Somit ist die Verfügbarkeit und der Preis von Acetonitril an den Acrylnitril-Markt gekoppelt. Auch Alkane können durch entsprechende Ammonoxidation zu den entsprechenden Nitrilen umgesetzt werden. Dementsprechend lässt sich Cyanwasserstoff aus Methan, Ammoniak und Sauerstoff synthetisieren (Andrussow-Verfahren). Zudem werden Ammoniak oder andere stickstoffhaltige Verbindungen wie Hydroxylamin bei Umsetzungen von Alkoholen, Aldehyden oder

Carbonsäuren zu Nitrilen über Dehydratisierungskatalysatoren als Stickstoffquelle genutzt.

Eine zweite Möglichkeit der Nitril-Herstellung ist die Bildung aus Amin- oder Amidvorstufen. Während das Amin katalytisch dehydriert wird, erfolgt die Herstellung aus Amiden durch Dehydratisierung an *Lewis*-aciden Katalysatoren wie Aluminiumchlorid (Schema 2-33). Hierbei können die Amine bzw. Amide zunächst aus Substitutionsreaktionen der entsprechenden Alkohole bzw. Carbonsäuren und Ammoniak gebildet werden.



**Schema 2-33:** Reaktionsgleichungen der Herstellung von Nitrilen aus Amin- oder Amidvorstufen.

Viele Publikationen diskutierten die Herstellung von Acetonitril aus Acetamid oder Ammoniumacetat. Bei allen Untersuchungen wurde ein Dehydratisierungskatalysator bzw. ein wasserentziehendes Agens eingesetzt. Beispiele hierfür sind die Dehydratisierung von Acetamid bei 350 °C über Zeolithen (ZSM-5) [Sub-1992], die katalytische Synthese von Acetonitril bei 360 - 390 °C mit einem hohen Ammoniak/Essigsäure-Verhältnis in Gegenwart eines Phosphorsäure dotierten Aluminiumkatalysators [Sid-2003] und die Herstellung von Acetonitril durch Erhitzen eines Gemisches aus Ammoniumacetat, Pyridin und Phosphoroxychlorid [Fis-1930].

Desweiteren können Nitrile durch Addition von Cyanwasserstoff an die Doppelbindung ungesättigter Verbindungen oder an die Carbonylgruppen von Aldehyden und Ketonen synthetisiert werden. Typische Beispiele hierfür sind die industriellen Herstellungen von Adipinsäuredinitril aus Butadien oder Cyanhydrinen aus den jeweiligen Carbonylverbindungen. Auch Acetonitril lässt sich bei Temperaturen über 700 °C durch eine Substitutionsreaktion mit Cyanchlorid in Malonsäuredinitril umsetzen.

Durch geeignete Reaktion des aktivierten, der Nitrilgruppe benachbarten Kohlenstoffs kann aus einem Nitril das entsprechende 3-Iminonitril, 2-Alkylnitril, 3-Oxonitril oder Cyanolefin synthetisiert werden.

---

## 3. Experimentelles

---

In diesem Kapitel werden zunächst die verwendeten Versuchsaapparaturen beschrieben, wobei zuerst auf die Batch-Apparaturen und anschließend auf die kontinuierlichen Apparaturen eingegangen wird. Danach wird die Durchführung der Versuche geschildert sowie die Analytiksysteme vorgestellt.

### 3.1. Versuchsaapparaturen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Versuche in Batch- sowie Strömungsrohrreaktoren durchgeführt. Verwendet wurden hierbei jeweils zwei Apparaturen für die Batch- und Strömungsrohrversuche, wobei sich letztere durch austauschbare Strömungsrohre mit unterschiedlichen Reaktorvolumina auszeichnen.

#### 3.1.1. BSTR-Apparaturen

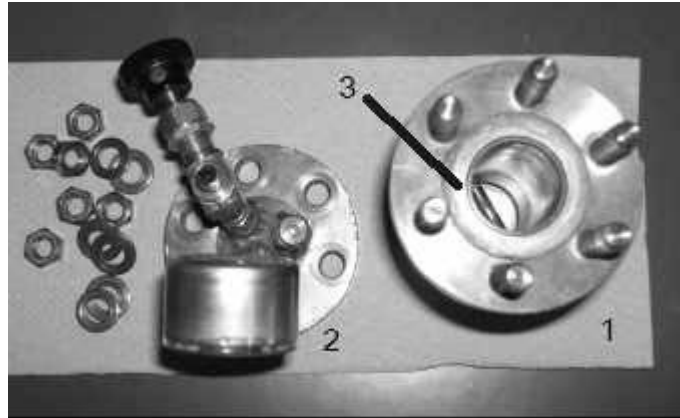
Für vorab durchgeführte Stichversuche wurden zwei gerührte Batch-Reaktoren (*BSTR* - *batch stirred tank reactor*) mit unterschiedlichen Dimensionen und Auslegungen verwendet, um Reaktionen in einem weiten Temperatur- und Druckbereich durchführen zu können. Die Spezifikationen der beiden verwendeten Reaktoren sind in Tabelle 3-1 dargestellt.

**Tabelle 3-1:** Materialien, Dimensionen und max. zulässige Betriebsbedingungen der verwendeten BSTR.

Material	Werkstoff-nummer	ID / mm	Volumen / mL	max. Betriebsbedingungen
Edelstahl	1.4301	25	50,0	20 MPa bei 450 °C
Inconel® 625	2.4856	20	25,7	50 MPa bei 500 °C

Bei dem **Edelstahl-BSTR** handelt es sich um einen massiven Edelstahlzylinder (Werkstoffnummer 1.4301, Wanddicke 0,825 cm), der mit einem ebenfalls aus Edelstahl bestehenden Deckel über Stehbolzen und Muttern verschraubt wird. Der Deckel ist mit einem Manometer und einem Auslassventil versehen. Die Abdichtung mit dem Zylinder wird über einen Kupferring realisiert (s. Abbildung 3-1). Für eine gleichmäßige Durchmischung der Reaktionslösung sorgt ein AlNiCo Stabmagnet, der in einen Edelstahlmantel eingeschweißt ist und durch einen handelsüblichen Magnetrührer angetrieben wird. Der Reaktor sitzt in einem mit fünf Heizpatronen (je 400 W) elektrisch beheizten zylindrischen Aluminiumblock. Die Steuerung der Heizpatronen erfolgt über einen Temperaturregler mit zwei Thermoelementen.

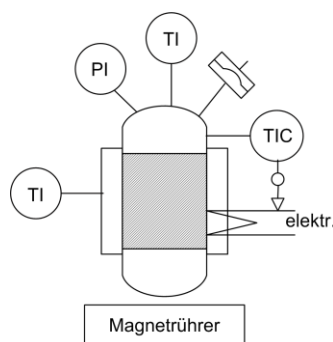




**Abbildung 3-1:** Foto des verwendeten Edelstahl-BSTR (1: Edelstahlzylinder mit Magnetrührstäbchen, 2: Deckel mit Manometer und Auslassventil, 3: Kupfering).

Die sog. Batch-Versuche eignen sich zur Durchführung von Stichversuchen (Screening-Versuche) unbekannter Reaktionsgemische. Exakte kinetische Daten lassen sich aufgrund der diskontinuierlichen Reaktionsführung nicht generieren. Ein typisches zeitliches Temperatur-Profil des Reaktormantels, aufgeteilt in Aufheiz- Reaktions- und Abkühlphase, ist in Abbildung 3-8 dargestellt.

Hingegen besteht der *Inconel*<sup>®</sup>-BSTR aus einem zylindrischen Hohlkörper, der in Vollmaterial hineingefräst ist und eine Wanddicke von 4 cm hat. Beheizt wird der Reaktor über drei im Mantel befindliche 500 W-Heizpatronen. Die Steuerung der Heizleistung erfolgt wiederum durch einen Temperaturregler, wobei eine Temperaturmessstelle im Mantel zur Regelung dient. Der Reaktordeckel (*Inconel*<sup>®</sup> 625) ist mit einem Manometer sowie einem Temperaturfühler zur Messung der Temperatur im Fluid versehen. Zudem ist eine Berstscheibe angebracht, der für einen Maximaldruck von 50 MPa ausgelegt ist. Gerührt wird die Reaktionsmischung durch einen mit *Inconel*<sup>®</sup> 625 dünn ummantelten AlNiCo Stabmagneten, der über einen magnetischen Rührer angetrieben wird, welcher mit Hochleistungs-Neodymmagneten ausgestattet ist. In Abbildung 3-2 ist ein Fließbild des verwendeten *Inconel*<sup>®</sup>-BSTR dargestellt.



**Abbildung 3-2:** Fließbild des verwendeten *Inconel*<sup>®</sup>-BSTR.

---

### 3.1.2. Kontinuierliche Hochdruckapparaturen

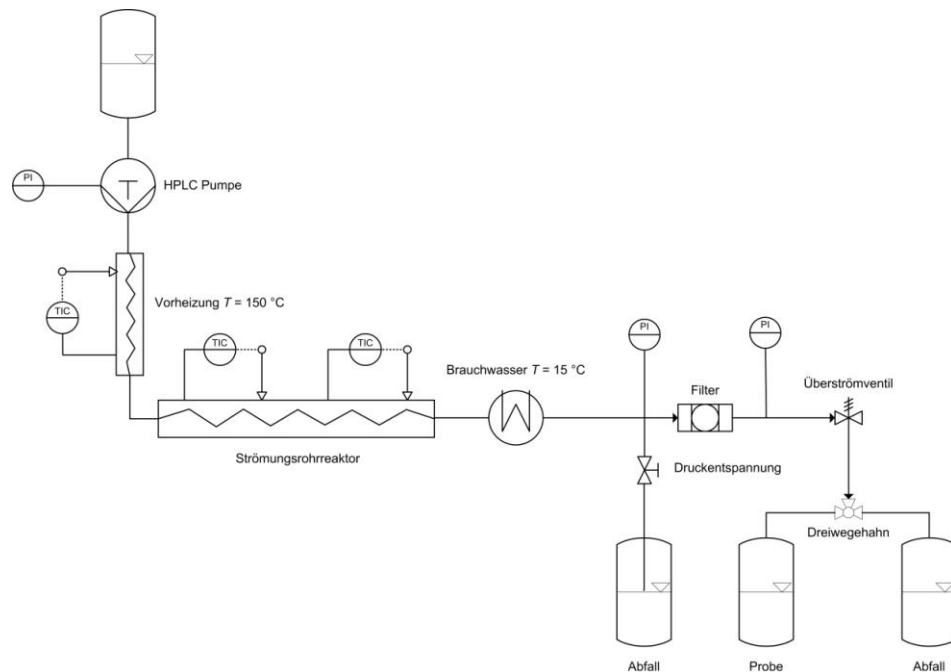
Die kinetischen Versuche wurden in kontinuierlich betriebenen Hochdruckanlagen durchgeführt. Hierbei erfolgten die Untersuchungen zur Dehydratisierung von Acetamid in einer einsträngigen Versuchsanlage, während die Messungen zur Umsetzung von Acrolein in einer zweisträngigen Anlage durchgeführt wurden.

#### 3.1.2.1. Einsträngige Strömungsrohrapparatur

Die hier verwendete einsträngige Strömungsrohrapparatur (s. Abbildung 3-3) besitzt als Kernstück einen Strömungsrohrreaktor aus Edelstahl (Werkstoffnummer 1.4401), der bei Bedarf austauschbar ist. Zum Einsatz kam ausschließlich ein 1/8"-Rohr mit einem Innendurchmesser von 2 mm und einer Reaktorlänge von 150 cm. Dadurch resultiert ein Reaktorvolumen von 4,71 mL. Das Rohr verläuft in einer Nut spiralförmig um einen Aluminiumzylinder, um die Kontaktfläche für die Wärmeübertragung zu erhöhen. Zusätzlich ist eine Ummantelung aus zwei Aluminiumhalbschalen um den Reaktor angebracht. Der Aluminiumzylinder wird mit einer elektrischen 500 W-Heizpatrone beheizt, die über einen Temperaturregler mit zwei Thermoelementen angesteuert wird. Durch die Mittelung der Temperaturwerte beider Thermoelemente wird die Reaktortemperatur bestimmt. Zur Wärmeisolierung sind die Aluminiumhalbschalen mit Mineralglaswolle ummantelt.

Die homogene Reaktionslösung wird aus einem Vorratsbehälter mittels einer *HPLC*-Pumpe (*Knauer HPLC Pump 64*; 10 mL Pumpenkopf) in den Reaktor gefördert. Durch das Reaktorvolumen und der maximalen Fördermenge der *HPLC*-Pumpe von 10 mL min<sup>-1</sup> ergibt sich ein Verweilzeitbereich von 5 – 180 s. Die gesamte Apparatur ist für Drücke bis 35 MPa ausgelegt. Der Druck wird am Überströmventil manuell reguliert und an zwei Manometern abgelesen. Zur Kontrolle dient außerdem eine Druckanzeige an der *HPLC*-Pumpe. Zur Vorheizung der Reaktionslösung ist dem eigentlichen Reaktor ein baugleicher „Vorreaktor“ angeschlossen, der ein Reaktorvolumen von 1,73 mL besitzt und bei 150 °C betrieben wird. In Vorversuchen wurde geklärt, dass bei dieser Temperatur noch keine Reaktionen ablaufen.

Der Reaktorausstrag wird zunächst in einem ersten Wärmetauscher (Wasser bei 15 °C) abgekühlt und passiert eine Metallsinterfritte (90 µm), um das nachfolgende Überströmventil vor Verschmutzung zu schützen. Nach dem Entspannen der Reaktionslösung im Überströmventil auf Umgebungsdruck erfolgt die Probennahme über einen Dreiwegehahn, der das Umschalten zwischen Probennahmegefäß und Abfallbehälter ermöglicht.



**Abbildung 3-3:** Schematische Darstellung der verwendeten einsträngigen Hochdruckanlage [modifiziert nach Ott-2005].

### 3.1.2.2. Zweisträngige Strömungsrohrapparatur

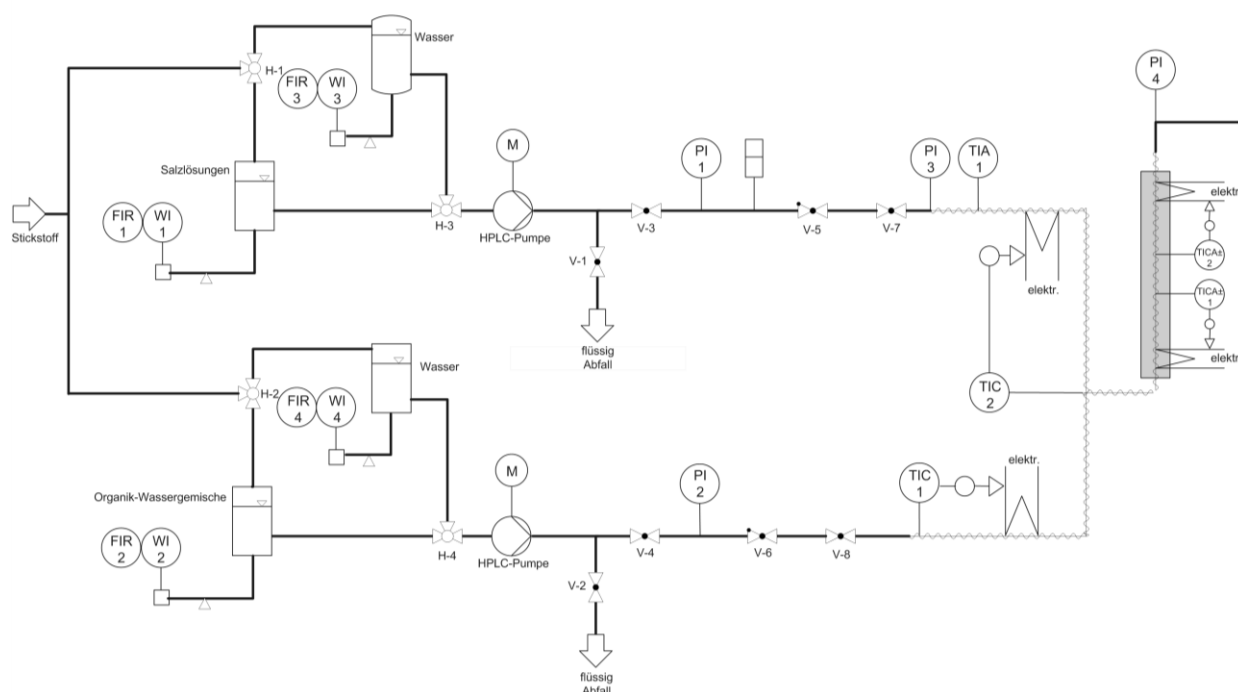
Zur Durchführung der Versuche wurde eine vorhandene und in der Literatur beschriebene kontinuierliche Hochdruckanlage umgebaut [Ric-2002]. Das Herzstück der Anlage bilden zwei gegeneinander austauschbare Strömungsrohrreaktoren aus *Inconel*<sup>®</sup> 625 (Werkstoffnummer 2.4856) mit folgenden Abmaßen:

- Reaktor A: Länge: 100 cm; ID: 5/16"; AD: 9/16"; Reaktorvolumen: 49,5 mL
- Reaktor B: Länge: 126 cm; ID: 2,1 mm; AD: 6,4 mm; Reaktorvolumen: 4,4 mL

Die Anlage kann bei einem max. Druck von 40 MPa und einer max. Temperatur von 400 °C betrieben werden. Je nach Reaktorgröße und Dichte des Fluids unter Reaktionsbedingungen sind Verweilzeiten von 9 - 500 s realisierbar.

Das Fließbild der Anlage bis zur Reaktoreinheit ist als Teilausschnitt in Abbildung 3-4 sehen. Für die beheizten Teile der Anlage, welche durch spiralförmige Leitungen gekennzeichnet sind, wurde ausschließlich das korrosionsbeständige Material *Inconel*<sup>®</sup> 625 verwendet. Die Möglichkeit, verschiedene Reaktionskomponenten via zweier separat voneinander aufheizbaren Strängen direkt vor dem Reaktor zusammenführen zu können, zeichnet die Anlage aus. Dabei wird Wasser bzw. Wasser mit Salzzusatz mit 0,3 MPa Stickstoff-Vordruck aus einem

Vorratsbehälter entnommen und auf den gewünschten Reaktionsdruck gebracht. Hierfür können eine Kolbenmembranpumpe mit einer maximalen Förderleistung von  $25 \text{ mL min}^{-1}$  oder zwei parallel geschaltete *HPLC*-Pumpen mit maximalen Fördermengen von je  $10 \text{ mL min}^{-1}$  eingesetzt werden. Letztere zeichnen sich durch einen geringeren Verschleiß und besser zu definierende Förderleistungen aus. Zur Minderung von Druckschwankungen wird ein Pulsationsdämpfer verwendet. Für die organisch-wässrige Phase wird eine weitere *HPLC*-Pumpe eingesetzt. Die Vorratsbehälter sind auf Waagen platziert, die über serielle Schnittstellen mit einer Computereinheit verbunden sind. Mit Hilfe der Software *LabVIEW*® (Version 7.1) kann der Massenfluss durch kontinuierliches Auslesen der Waagen ermittelt werden. Vor dem Reaktoreingang durchläuft jeder Stoffstrom eine elektrische Vorheizung bevor beide über einen Mischkopf in dem Rohrreaktor zusammengeführt werden. Die Vorheizung der organisch-wässrigen Phase erfolgt über ein elektrisches Heizband, welches um das *Inconel*®-Rohr gewickelt ist und über einen Temperaturregler mit einem Thermoelement angesteuert wird. Für die Vorheizung der salzhaltigen Phase wird eine elektrische Widerstandsheizung eingesetzt. Dabei erfolgt das Aufheizen durch den elektrischen Widerstand infolge einer zugeführten Stromstärke von bis zu 60 A auf das spiralförmig gebogene Rohr. Die Regelung des Aufheizverhaltens erfolgt über einen Temperaturregler mit einem Thermoelement am Mischkopf. Somit ist die Einstellung der Reaktionstemperatur bereits am Eingang des Reaktors realisierbar. Zur Wärmeisolierung sind die beheizten Rohr-Abschnitte mit Mineralglaswolle ummantelt.

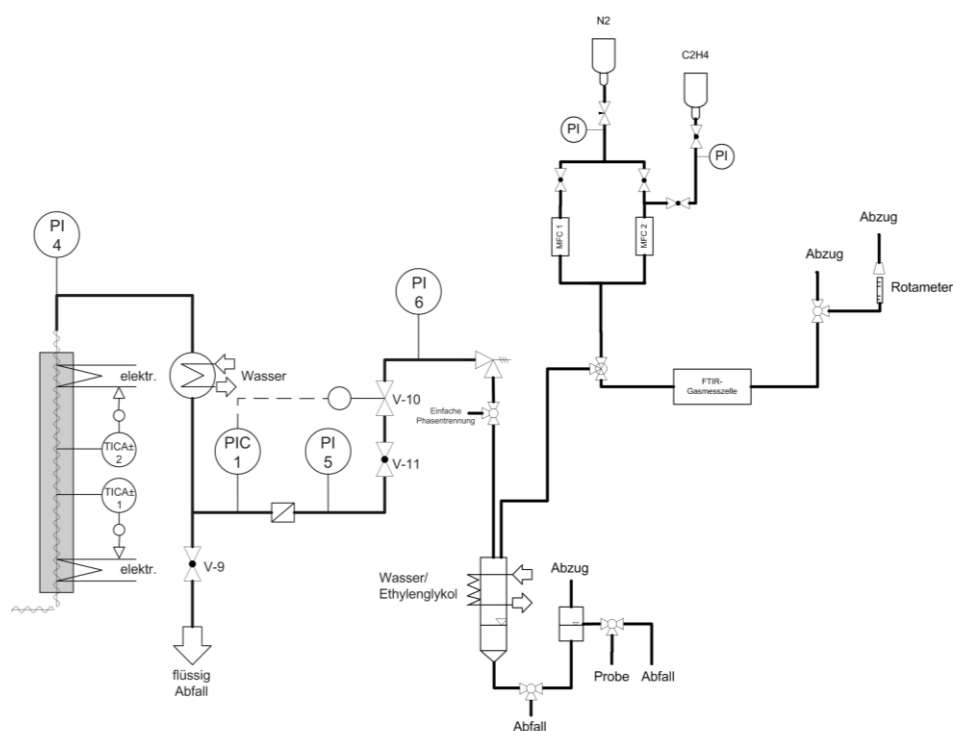


**Abbildung 3-4:** Fließbild der verwendeten zweisträngigen Hochdruckanlage (Ausschnitt bis zur Reaktoreinheit).

Die zunächst vorhandene Anlage beinhaltete eine Vorheizung der salzhaltigen Phase, die ähnlich dem Reaktor der bereits oben beschriebenen Hochdruckanlage konzipiert war. Die Temperaturregelung erfolgte nicht über den Mischpunkt, so dass die Einstellung der Reaktionstemperatur am Eingang des Reaktors nicht möglich war. Zudem war die maximal zulässige Vorheiztemperatur von 500 °C aufgrund des geringen Schmelzpunktes des verwendeten Aluminiums nachteilig.

Der Reaktor selbst besteht aus einem geraden Rohr, das durch einen Rohrofen mit zwei unabhängig regelbaren Heizzonen geführt wird. Die Temperaturmessung der Reaktionstemperatur erfolgt an zwei Stellen innerhalb des Reaktors durch *Inconel*® 625 ummantelte Thermoelemente, die auch zur Steuerung der Rohrheizungen mit Hilfe von Temperaturreglern verwendet werden. Die Rohrheizungen bestehen aus Keramik um die Heizdrähte gewickelt sind und die zur thermischen Isolierung in Schamott eingebettet sind.

Das Fließbild der Anlage ab der Reaktoreinheit ist als Teilausschnitt in Abbildung 3-5 zu sehen. Nach dem Passieren des Reaktors wird die Reaktionsmischung über einen gewendelten Doppelrohrwärmetauscher mit Brauchwasser (15 °C) gekühlt, durch eine Metallsinterfritte (100 µm) gefiltert und anschließend mehrstufig auf Umgebungsdruck entspannt.



**Abbildung 3-5:** Fließbild der verwendeten zweisträngigen Hochdruckanlage (Ausschnitt ab der Reaktoreinheit).

Die Regelung des Druckes erfolgt über ein pneumatisch gesteuertes Nadelventil, dem ein Überströmventil nachgeschaltet ist. Nachdem die Reaktionslösung das Regelventil passiert hat, gelangt es in einen auf 2 °C gekühlten Phasenseparator aus Glas, in dem die Trennung der flüssigen von der gasförmigen Phase erfolgt. Aus dem Flüssigkeitsstrom können Proben gezogen werden, die der Analytik zugeführt werden.

Der aus dem Separator kommende Gasstrom kann entweder direkt über die Abluft entsorgt werden oder er durchströmt die Gasmesszelle eines FT-IR-Spektrometers (s. Abbildung 3-6). Die Messzelle besteht aus einem Glaskubus mit zwei Kaliumbromidfenstern im Strahlengang des IR-Gerätes. Zur Bestimmung des Volumenflusses sind je nach entstandener Gasmenge ein Rotameter bzw. ein Blasenähler nachgeschaltet. Voraussetzung für die Messung konstanter Gasströme ist ein ebenso konstanter Flüssigkeitsstand im Phasenseparator, welcher durch einen Überlauf realisiert wird. Die Gasmesszelle kann zudem über eine Stickstoffleitung gespült werden.



**Abbildung 3-6:** Foto der verwendeten Gasmesszelle im FT-IR-Spektrometer (Fa. Bruker®).

Für zweistufige Versuche wurde die Reaktoreinheit um einen weiteren Strömungsrohrreaktor erweitert und ein zusätzlicher Zulaufstrom installiert (s. Abbildung 3-7). Das zusätzliche Reaktorrohr aus *Inconel*® 625 (*ID*: 2,1 mm; *AD*: 6,4 mm) ist zur Einstellung eines möglichst gradientenfreien Temperaturprofils von zwei unabhängig voneinander regelbaren Aluminium-Heizblöcken umschlossen. Beide vom Reaktionsmedium durchlaufenen Heizzonen sind 200 mm lang und mit einer 400 W-Heizpatrone bestückt. Verbunden sind beide Heizzonen über einen massiven zylindrischen Block aus *Inconel*® 625 (*L*: 82 mm; *ID*: 2,1 mm), der mit einem Temperaturfühler ausgestattet ist. Somit ergibt sich eine Reaktorgesamtlänge von 482 mm und ein Reaktorvolumen von 1,67 mL. Zur Temperaturregelung in den beiden Zonen kommt jeweils ein Temperaturregler mit einem innerhalb des Reaktors befindlichen Thermoelement zum Einsatz. Direkt hinter der beheizten Zone wird der Reaktorausgang mit einem

Doppelrohrwärmetauscher mit Brauchwasser auf Raumtemperatur abgekühlt und entsprechend obiger Beschreibung aufgearbeitet und analysiert.

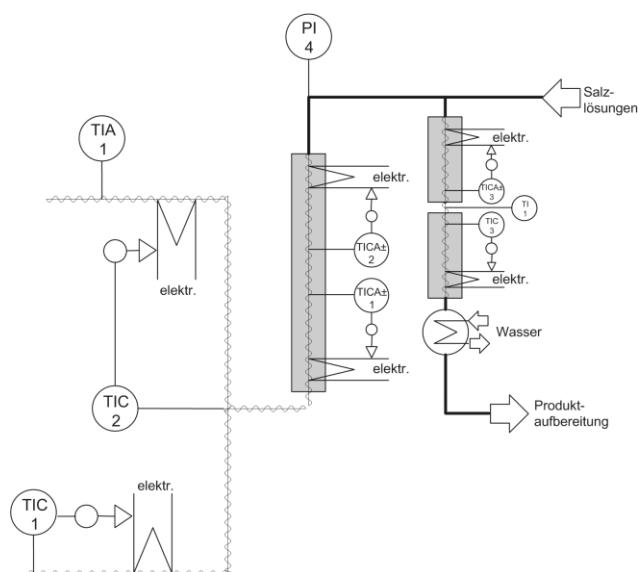
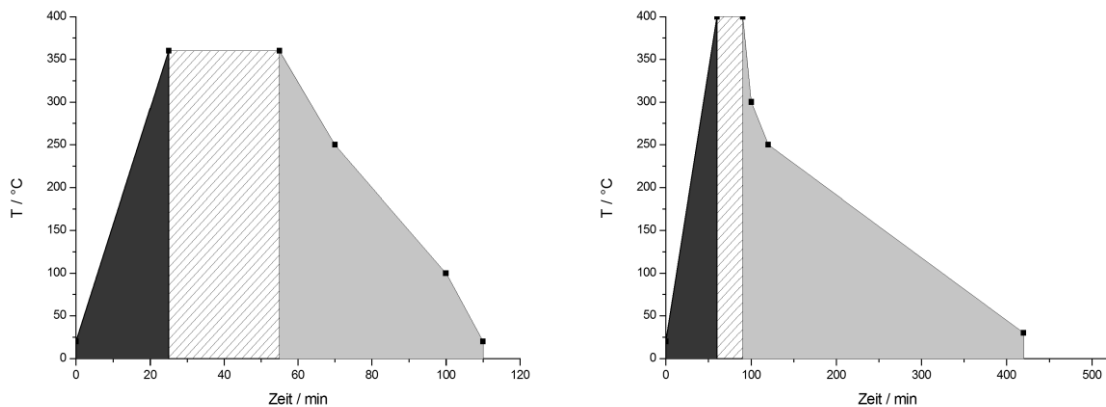


Abbildung 3-7: Fließbild der Reaktoreinheit für zweistufige Versuche.

### 3.2. Durchführung der Versuche

Zur Durchführung der Versuche im **BSTR** wird zunächst der sich einstellende Dampfdruck der wässrigen Lösungen unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen bestimmt. Dieser hängt neben der Temperatur von der Dichte des Mediums ab, welcher sich aus der Masse des Ansatzes und dem Reaktorvolumen errechnet. Aufgrund des Einsatzes verdünnter Lösungen wird als Annäherung die Dampfdruckkurve von reinem Wasser herangezogen [Nis-2005]. Unter Beachtung der maximal zulässigen Betriebsbedingungen kann die für einen bestimmten Druck benötigte Menge angesetzt und in den Reaktor gegeben werden. Nach Zugabe des Stabmagneten wird der Reaktor mit dem Deckel fest verschlossen. Im Falle des Edelstahl-BSTR wird der Reaktor in den auf die Reaktionstemperatur vorgeheizten Aluminiumblock eingesetzt und der Magnetrührer eingeschaltet, während der Inconel®-BSTR direkt über die im Mantel befindlichen Heizpatronen unter kontinuierlichem Rühren beheizt wird. Nachdem sich im Reaktor ein konstanter Druck eingestellt hat, wird die Reaktion für 30 Minuten laufen gelassen. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird der Edelstahl-Reaktor aus dem Alublock entnommen, zunächst an der Luft und anschließend im Eisbad abgekühlt. Die Abkühlung des Inconel®-Reaktors erfolgt ausschließlich an der Luft. So ergeben sich für beide Reaktoren unterschiedliche Temperatur-Zeit-Profile, welche in Abbildung 3-8 dargestellt sind. Nach vollständigem Abkühlen wird der Reaktor geöffnet und der Inhalt zur anschließenden Analyse entnommen.



**Abbildung 3-8:** Typische Temperatur-Zeit-Profile der verwendeten Batch-Reaktoren (links: Edelstahl-BSTR, rechts: Inconel®-BSTR). Die markierten Flächen entsprechen den einzelnen Versuchsphasen (schwarz: Aufheizung, schraffiert: Reaktion, grau: Abkühlung).

Zur Durchführung der Versuche in der **einsträngigen Strömungsrohrapparatur** wird zunächst eine Reaktionslösung mit einem Gesamtvolumen von 1 L angesetzt. Hierzu werden die benötigten Mengen an deionisiertem Wasser und Edukt sowie die entsprechenden Zusätze (Säure, Base, Salz) im Vorratsgefäß abgewogen. Für alle Versuche wird die Dichte von Wasser unter den entsprechenden Reaktionsbedingungen ( $p$ ,  $T$ ) als Dichte der Lösung angenommen und die Dichteänderung durch Zugabe des Eduktes und des Zusatzes vernachlässigt. Die unter den Reaktionsbedingungen vorliegende Dichte des Wassers [Haa-1984] wird zusammen mit der gewünschten Verweilzeit zur Berechnung der an der HPLC-Pumpe einzustellenden Fördermenge benötigt (s. Gleichung 3-1):

$$\dot{V} = \frac{V_R \cdot \rho_{W,R}}{\tau \cdot \rho_{W,STP}} \quad (3-1)$$

$\tau$ : Verweilzeit / s  
 $V_R$ : Reaktorvolumen / mL  
 $\rho_{W,R}$ : Wasserdichte bei Versuchstemperatur und -druck / g mL<sup>-1</sup>  
 $\rho_{W,STP}$ : Wasserdichte bei STP / g mL<sup>-1</sup>  
 $\dot{V}$ : Volumenstrom / mL s<sup>-1</sup>

Zur Inbetriebnahme der Anlage werden das Kühlwasser, die Temperaturregler und die HPLC-Pumpe eingeschaltet. Der gewünschte Druck wird über das Überströmventil geregelt. Bis zum Erreichen der gewünschten Reaktortemperatur wird die Anlage mit 2 mL min<sup>-1</sup> Wasser gespült. Nach dem Einstellen des entsprechenden Volumenstroms wird das gesamte Anlagenvolumen



---

fünfmal mit Feed-Lösung durchspült, bis die Stationarität der Anlage erreicht ist. Anschließend wird die Reaktorprobe über den Dreiwegehahn innerhalb von 3 bis 4 min gesammelt. Die erhaltene Probenmenge wird schließlich ausgewogen, um den tatsächlichen Volumenstrom zu berechnen.

Für die Versuche in der **zweisträngigen Strömungsrohrapparatur** werden die auf Waagen positionierten Vorratsbehälter mit Wasser, Organik/Wasser und Salz/Wasser befüllt. Um unerwünschte Nebenreaktionen mit Sauerstoff zu vermeiden, werden die organik- und salzhaltigen Lösungen jeweils 15 min mit Helium durchspült. Zu Beginn einer Messreihe werden die mit Wasser befüllten Vorratsbehälter genutzt. Nachdem diese auf den benötigten Vordruck von 0,3 MPa gebracht wurden, erfolgt die Einstellung des Reaktionsdrucks durch Einschalten der Pumpen und Regelung der Ventile. Hierbei werden die Massenflüsse der gewünschten Verweilzeit unter Verwendung der literaturbekannten Dichten des Wassers angepasst (s. Gleichung 5-1). Anschließend werden die Vorheizungen und der Rohrofen um den Reaktor sowie das Kühlwasser und der Kryostat in Betrieb gesetzt. Die Temperaturen der Vorheizungen werden so gewählt, dass keine Umsätze der organischen Reaktanden stattfinden und am Eingang des Strömungsrohrreaktors die erwünschte Reaktionstemperatur durch Mischen beider vorgeheizten Lösungen eingestellt wird. Ist die gewünschte Reaktionstemperatur über den gesamten Reaktor erreicht und isotherm, werden die Wasserbehälter gegen Vorratsbehälter mit den Reaktanden getauscht.

Um stationäre Bedingungen zu erhalten wird vor jeder Probennahme das fünffache Anlagenvolumen durch die Apparatur gefördert. Es werden etwa 80 g flüssige Probe entnommen und den Analysensystemen zugeführt, welche im nächsten Kapitel beschrieben sind. Optional kann der Gasstrom durch die Gasmesszelle und das Rotameter bzw. den Blasenähler geleitet werden. Die Massenflüsse, die kontinuierlich mit Hilfe eines PC's und der Software *LabVIEW*<sup>®</sup> (Version 7.1) erfasst werden, werden durch Mittelung über die gesamte Dauer der Probennahme bestimmt.

Bei Betriebstemperaturen über 500 °C erfolgt die Notabschaltung der Anlage durch Ausschaltung der Stromzufuhr über eine Relaischaltung. Zudem wird bei Drücken über 40 MPa die Förderung der Flüssigkeiten in die Anlage aufgrund der Überschreitung der maximal zulässigen Betriebsbedingungen der *HPLC*-Pumpen unterbrochen.

### 3.3. Analytiksysteme

Als qualitative Analysemethoden für die Reaktorproben kamen *HPLC* (*high pressure liquid chromatography*), GC (Gaschromatographie) und GC-MS (Gaschromatographie mit gekoppelter Massenspektrometrie) zum Einsatz. Gasförmige Produkte wurden exemplarisch für einige Reaktorproben mittels IR-Spektroskopie qualitativ nachgewiesen (s. Abbildung 4-2). Insgesamt waren die Massenströme zu gering und nicht reproduzierbar, so dass eine Quantifizierung der Gasproben nicht möglich war. Die Identifizierung der flüssigen Substanzen erfolgte zum einen chromatographisch durch Beimischung einer geringen Menge Reinsubstanz zum erhaltenen flüssigen Reaktorausstrag („Spiken“). Hierbei wird der zugegebene Stoff bei Intensitätszunahme eines Signals nachgewiesen, wohingegen durch ein neues entstandenes Signal bei einer anderen Retentionszeit der zugegebene Stoff nicht enthalten ist. Zum anderen wurden die in den Reaktorproben auftretenden Substanzen zumeist mittels GC-MS und entsprechenden Vergleich der Fragmentierungen mit denen der Reinsubstanzen identifiziert. In Tabelle 3-2 sind die mit Hilfe der beschriebenen Methoden identifizierten Substanzen aufgelistet.

**Tabelle 3-2:** Liste nachgewiesener Substanzen.

Substanz	Klassifizierung	Methode
Glycerol	Edukt	HPLC
Acrolein	Edukt, HP	GC, GC-MS, HPLC
3-Methylpyridin	HP	GC, GC-MS
2-Methylpyridin	geringe Konz.	GC, GC-MS
3-Ethylpyridin	geringe Konz.	GC, GC-MS
Pyridin	geringe Konz.	GC, GC-MS
Acetaldehyd	NP	GC, GC-MS, HPLC
Formaldehyd	NP	HPLC
3-Hydroxypropionaldehyd	NP	HPLC
Propionaldehyd	geringe Konz.	GC, HPLC
Hydroxyaceton	geringe Konz.	GC
Essigsäure	Edukt, NP	GC, GC-MS, HPLC
Methanol	geringe Konz.	GC
Acetamid	Edukt	HPLC
Acetonitril	HP	GC, HPLC
Methan	geringe Konz.	IR
Kohlenmonoxid	geringe Konz.	IR
Kohlendioxid	geringe Konz.	IR

Die quantitative Bestimmung von Acrolein sowie der Hauptreaktionsprodukte der Umsetzungen mit verschiedenen Ammoniumsalzen erfolgte ausschließlich per GC durch Auswertung über die Peakfläche mit Hilfe der erstellten Kalibriergeraden. 3-Hydroxypropionaldehyd, das

---

ausschließlich über die *HPLC* identifiziert werden konnte, wurde nicht quantitativ bestimmt. Es ist anzunehmen, dass 3-HPA bei der Verdampfung der Probe in der GC quantitativ zu Acrolein dehydratisiert wird [Bau-2010, Vik-1974]. Die Verschiebung des Gleichgewichts bei höheren Temperaturen in Richtung Acrolein wurde bereits in der Literatur beschrieben [Bau-2010, Hal-1950]. Zur Mengenbestimmung des Formaldehyds via GC mussten die Proben mit einem bestimmten Derivatisierungsreagenz behandelt werden. Die detaillierte Vorgehensweise wird im Laufe des Kapitels näher beschrieben.

Hingegen erfolgte die quantitative Bestimmung der Acetamidkonzentration sowie seines Dehydratisierungsproduktes Acetonitril und Hydrolyseproduktes Essigsäure via *HPLC*. Auch wurde diese Methode zur Bestimmung des Glycerol-Gehaltes eingesetzt. Dies erfolgte ausschließlich in den Versuchen, in denen Glycerol als Edukt eingesetzt wurde. Die Bildung von Glycerol aus Acrolein konnte bereits durch *Ott* ausgeschlossen werden [Ott-2005].

## *GC*

Die quantitative Bestimmung der Reaktorproben mittels GC erfolgte durch Detektion an einem FID (Flammenionisationsdetektor). Hierbei kamen zwei gaschromatographische Systeme zum Einsatz, in denen Proben unterschiedlicher Vorbehandlung analysiert wurden. Zum einen wurden die Proben zur Bestimmung der leicht flüchtigen Aldehyde (Acetaldehyd, Acrolein) mit 1-Butanol als interner Standard versetzt, während zur Bestimmung der Pyridinbasen den Proben 3,5-Dimethylpyridin als interner Standard sowie Ammoniak zugegeben wurde. Hierbei diente die Zugabe von Ammoniakwasser der Einstellung eines basischen *pH*-Wertes (etwa 8) und somit der Deprotonierung der Pyridinbasen. Aufgrund der Instabilität von Acrolein unter basischen Bedingungen war eine separate Analyse erforderlich [Han-1964, Sch-1964]. Da die verwendeten GC-Systeme weder über eine Vorverdampferkammer noch über ein Headspace-System (zur Bestimmung leicht flüchtiger Substanzen) verfügten, mussten die wässrigen Reaktorproben zudem mit einem organischen Lösemittel (2-Propanol) verdünnt werden. Somit konnte die Verdampfungsenthalpie der Proben gesenkt und die Abkühlung des Injektors verhindert werden, was sonst zu einer inhomogenen Verdampfung der Proben führen würde.

---

Die Analysenbedingungen der verwendeten GC-Systeme sind im Folgenden aufgeführt:

DANI GC 1000

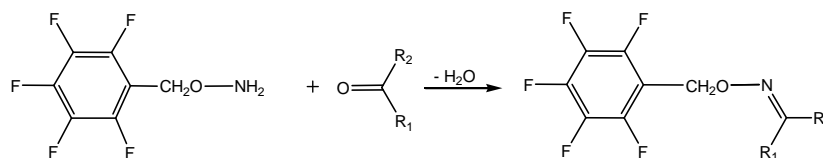
- Säule CS Fused Silica-Kapillare CW 20M-CB  
L = 25 m, ID = 0,32 mm,  $d_F = 0,5 \mu\text{m}$
- Trägergas Stickstoff
- Splitverhältnis 1 : 40
- Injektortemperatur 220 °C
- Detektortemperatur 250 °C
- Injektionsvolumen 2  $\mu\text{L}$
- Ofenprogramm Starttemperatur: 60 °C, 0 min; Rampen: 60 - 105 °C, 5 °C / min,  
105 - 200 °C, 12 °C / min; Endtemperatur: 200 °C, 1 min
- Lösemittel 2-Propanol (1 : 2 (g g<sup>-1</sup>))
- Interner Standard 3,5-Dimethylpyridin (0,1 % (g g<sup>-1</sup>))
- Zusatz Ammoniak (88 mmol L<sup>-1</sup>)

Shimadzu GC 17A

- Säule Macherey Nagel Fused Silica-Kapillare CW 20M-CB  
L = 19 m, ID = 0,32 mm,  $d_F = 0,5 \mu\text{m}$
- Trägergas Stickstoff
- Splitverhältnis 1 : 37
- Injektortemperatur 200 °C
- Detektortemperatur 220 °C
- Injektionsvolumen 2,1  $\mu\text{L}$
- Ofenprogramm Starttemperatur: 50 °C, 3 min; Rampen: 50 - 100 °C, 5 °C / min,  
100 - 200 °C, 12 °C / min; Endtemperatur: 200 °C, 4 min
- Lösemittel 2-Propanol (1 : 2 (g g<sup>-1</sup>))
- Interner Standard 1-Butanol (0,1 % (g g<sup>-1</sup>))

Da Formaldehyd aufgrund des hohen Sauerstoff-Anteils im Molekül durch einen FID nicht nachzuweisen ist, mussten die Proben zusätzlich mit einem Derivatisierungsreagenz behandelt werden. Hierbei wurde 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylhydroxylamin (PFBHA) verwendet, welches in der Spurenanalytik gasförmiger Carbonylverbindungen erfolgreich getestet wurde [Sch-2000]. Die Reaktion erfolgte durch Zugabe des in dem organischen Lösemittel gelösten Reagenzes und kontinuierlichem Schütteln der verdünnten Probe über mindestens eine Stunde. Die Aldehyde

wurden durch die entsprechend gebildeten Hydrazone quantifiziert (s. Schema 3-1). Zur Erhaltung eines vollständigen Umsatzes der Aldehyde musste das Derivatisierungsmittel im Überschuss eingesetzt werden.



**Schema 3-1:** Schema der Umsetzung von Carbonylverbindungen mit PFBHA zu den entsprechenden Hydrazonen.

Die Analyse der Aldehyde erfolgte unter den folgenden Bedingungen:

#### Shimadzu GC 17A

- Säule CS Kapillarsäule OV 1701-CB  
L = 25 m, ID = 0,32 mm,  $d_F = 0,5 \mu\text{m}$
- Trägergas Stickstoff
- Splitverhältnis 1 : 37
- Injektortemperatur 200 °C
- Detektortemperatur 220 °C
- Injektionsvolumen 2,1  $\mu\text{L}$
- Ofenprogramm Starttemperatur: 60 °C, 5 min; Rampen: 60 - 90 °C, 8 °C / min, 90 - 190 °C, 15 °C / min, 190 °C, 4 min, 190 - 220 °C, 20 °C / min; Endtemperatur: 220 °C, 0 min
- Lösemittel 2-Propanol (1 : 29 (g g<sup>-1</sup>))
- Interner Standard 1-Butanol (0,1 % (g g<sup>-1</sup>))
- Zusatz PFBHA (0,056 % (g g<sup>-1</sup>))

Die Auswertung der Chromatogramme (s. Abbildung 4-1) wurde mit der Software *Galaxie Chromatography Workstation* (Version 1.7.4.5) der Firma *Varian* durchgeführt. Die Bestimmung der Probenkonzentration erfolgte über die Signalfläche.

#### *HPLC*

Die quantitative Bestimmung der Reaktorproben mittels *HPLC* erfolgte an drei unterschiedlichen *HPLC*-Anlagen mit Brechungsindexdetektoren. Zum Einsatz kamen Ionentauschersäulen, zu

---

deren Schutz vor eventuell aus dem Reaktor gelösten Schwermetallionen (bzw. als Katalysator eingesetzten Metallionen) die Proben vor der Analyse mit Kationentauscher (*Amberlite IR-120 H<sup>+</sup>*) behandelt wurden. Hierbei wurden etwa 4 g Probe mit 250 mg Ionentauscher versetzt und 5 - 10 Minuten geschüttelt. Zum zusätzlichen Schutz des Säulenmaterials vor Überladung mit organischen Komponenten (max. 10 % (g g<sup>-1</sup>) der Probe) mussten zudem einige Proben mit Wasser verdünnt werden. Die Analyse von Glycerol erfolgte aus der unverdünnten Probe, während zur Quantifizierung von Acetonitril, Acetamid und Essigsäure die Proben zehnfach mit Wasser verdünnt wurden. Basische Reaktorproben wurden mit schwefelsauren Lösungen verdünnt und anschließend mit 400 mg Ionentauscher behandelt. Zuvor wurde sicher gestellt, dass die Probenvorbereitung keinen Einfluss auf die Probenzusammensetzung hat. Die beschriebene Vorgehensweise wurde bereits von *Bicker* und *Ott* angewendet [Bic-2005, Ott-2005].

Die weiteren Analysenbedingungen werden im Folgenden aufgelistet:

#### HP 1090L

- Säule Phenomenex Luna 5 µm SCX 150 x 4,6 mm
- Säulentemperatur 40 °C
- Eluent 0,00125 mol L<sup>-1</sup> Schwefelsäure-Lösung
- Eluentendurchfluss 1,2 mL min<sup>-1</sup>
- Injektionsvolumen 10 µL
- RI-Detektor Shodex RI-71 der Firma Showa Denko, auf 35 °C temperiert

#### HPLC 1

- Säule Phenomenex Luna 5 µm SCX 150 x 4,6 mm
- Säulentemperatur 20 °C
- Eluent 0,00125 mol L<sup>-1</sup> Schwefelsäure-Lösung
- Eluentendurchfluss 0,9 mL min<sup>-1</sup>
- Injektionsvolumen 10 µL
- Autosampler Modell Marathon, Firma Spark Holland
- RI-Detektor Differentialrefraktometer der Firma Knauer, auf 40 °C temperiert

## HPLC 2

- Säule Interaction Chromatography ION-300/H<sup>+</sup>
- Säulentemperatur 25 °C
- Eluent 0,005 mol L<sup>-1</sup> Schwefelsäure-Lösung
- Eluentendurchfluss 0,5 mL min<sup>-1</sup>
- Injektionsvolumen 20 µL
- Autosampler Modell Marathon, Firma Spark Holland
- RI-Detektor Varian Pro Star 350, auf 40 °C temperiert

Die Auswertung der Chromatogramme (s. Abbildung 4-1) erfolgte wiederum mit der Software *Galaxie Chromatography Workstation* (Version 1.7.4.5) der Firma *Varian*. Die Bestimmung der Massenkonzentrationen der einzelnen Komponenten erfolgte über die Signalfäche.

Eine Übersicht über die kalibrierten Substanzen sowie der entsprechend verwendeten Geräte und Retentionszeiten wird in folgender Tabelle 3-3 gegeben:

**Tabelle 3-3:** Kalibrierte Substanzen.

<b>Analyt</b>	<b>Detektion</b>	<b>Gerät</b>	<b>Retentionszeiten / min</b>
Acrolein	Substanz	Shimadzu GC 17A	2,3
Acetaldehyd	Substanz	Shimadzu GC 17A	1,6
Acrolein	Derivat	Shimadzu GC 17A	18,3 und 18,7
Acetaldehyd	Derivat	Shimadzu GC 17A	16,7 und 16,9
Formaldehyd	Derivat	Shimadzu GC 17A	15,3
3-Methylpyridin	Substanz	DANI GC 1000	3,8
Pyridin	Substanz	DANI GC 1000	5,5
Acetonitril	Substanz	HP 1090L	5,2
Acetamid	Substanz	HP 1090L	3,5
Essigsäure	Substanz	HP 1090L	3,1
Acetonitril	Substanz	HPLC 1	5,9
Acetamid	Substanz	HPLC 1	4,6
Essigsäure	Substanz	HPLC 1	3,9
Glycerol	Substanz	HPLC 2	17,1

## *GC-MS*

Die Analysen im GC-MS wurden zum einen hausintern an einem *Finnigan MAT-GCQ*-System durchgeführt. Hierbei erfolgten die Analysen bei gleichen Bedingungen wie die GC-Untersuchungen der nicht derivatisierten Aldehyde im *Shimadzu GC 17A*-System. Zum anderen wurden Analysen extern durchgeführt, deren genaue Bedingungen im Anhang

---

(s. Anhang 7.5) aufgeführt sind.

IR

Zur Identifizierung der gasförmigen Produkte wurde ein FT-IR-Spektrometer der Firma *Bruker*<sup>®</sup> (Modell *alpha-T*) mit einer Kaliumbromid-Gasmesszelle und einer optischen Weglänge von 10 cm verwendet. Vor der Messung wurden die Gasmesszelle mit Stickstoff gespült und Hintergrundspektren aufgenommen. Die Aufnahmezeit der Hintergrundmessung wie auch der Probenmessung betrug 5 min, wobei die Spektren gemittelt wurden. Die Aufnahmen erfolgten in einem Messbereich von 375 - 4000 cm<sup>-1</sup> mit einer Auflösung von 1 cm<sup>-1</sup>. Für die Spektrenaufnahme und die Gerätesteuerung wurde die Software *Opus* (Version 6.5) von *Bruker*<sup>®</sup> verwendet.

### 3.4. Auswertung der Analyseergebnisse

Wichtige Größen zur Beschreibung chemischer Reaktionen sind Umsatz, Ausbeute und Selektivität, welche sich aus den Analytiksystemen ermittelten Stoffmengen wie folgt berechnen lassen:

Der **Umsatz**  $U_i$  gibt das Verhältnis der umgesetzten Stoffmenge  $n$  des Eduktes  $i$  zur eingesetzten Menge wieder (Gleichung 3-2). Er ist ein Maß für die Vollständigkeit der Reaktion:

$$U_i = \frac{n_0(i) - n(i)}{n_0(i)} \cdot 100 \quad (3-2)$$

$U_i$       Umsatz des Eduktes  $i$  / %  
 $n_0$       Anfangsstoffmenge des Eduktes  $i$  / mol  
 $n$         Endstoffmenge des Eduktes  $i$  / mol

Die **Ausbeute**  $A_j$  des Produktes  $j$  entspricht dem Verhältnis der gebildeten Stoffmenge von  $j$  zur eingesetzten Stoffmenge von  $i$  (Gleichung 3-3). Sie ist ein Maß für die Bildung eines bestimmten Produkts unabhängig vom Umsatzgrad des Eduktes.



$$A_j = \frac{v_i}{v_j} \frac{n(j) - n_0(j)}{n_0(i)} \cdot 100 \quad (3-3)$$

$A_j$  Ausbeute des Produktes  $j$  / %  
 $v$  stöchiometrische Koeffizienten / –

Die (integrale) **Selektivität**  $S_j$ , mit der ein Edukt  $i$  zu einem Produkt  $j$  reagiert, wird durch das Verhältnis der gebildeten Stoffmenge von  $j$  zur umgesetzten Stoffmenge von  $i$  bestimmt (Gleichung 3-4). Sie beschreibt das Produktverhältnis einer Reaktion zu allen konkurrierenden Reaktionen:

$$S_j = \frac{v_i}{v_j} \frac{n(j) - n_0(j)}{n_0(i) - n(i)} \cdot 100 = \frac{v_i}{v_j} \frac{A_j}{U_i} \cdot 100 \quad (3-4)$$

$S_j$  (integrale) Selektivität bezüglich Produkt  $j$  / %

Unter Annahme einer volumenbeständigen Reaktion können in allen Gleichungen die Stoffmengen durch die Konzentrationen der Reaktanden ersetzt werden.

Eine weitere wichtige Kenngröße für chemische Reaktionen ist die **Kohlenstoffwiederfindung**  $TRC$ . Sie gibt das Verhältnis des nach der Reaktion wieder erhaltenen Kohlenstoffs zu dem eingesetzten Kohlenstoff an (Gleichung 3-5).  $TRC$ -Werte unter 1 deuten auf die Bildung von nicht quantifizierten Nebenprodukten hin:

$$TRC = \frac{\sum_0^j n(j) \cdot C(j) + \sum_0^i n(i) \cdot C(i)}{\sum_0^i n_0(i) \cdot C(i) + \sum_0^j n_0(j) \cdot C(j)} \quad (3-5)$$

$C$  Anzahl der Kohlenstoffatomen pro Formeleinheit

---

## 4. Ergebnisse und Diskussion

---

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Versuche zur Bildung von 3-Methylpyridin und Acetonitril in *SCW* vorgestellt. Im Falle der Reaktion zum Pyridin-Derivaten werden zunächst die ersten Stichversuche ausgehend von Glycerol dargestellt und die Konsequenzen bezüglich der Reaktionsführung erläutert. Anschließend werden die Messungen zur Umsetzung von Acrolein präsentiert, welche der Aufklärung des Reaktionsnetzes und der Bestimmung der optimalen Prozessparameter dienen. Die erhaltenen Erkenntnisse werden schließlich zum Aufbau und zur Durchführung eines Verfahrens auf Basis von Glycerol angewandt. Der Kapitel über die Herstellung von Acetonitril beinhaltet zunächst die diskontinuierlichen Stichversuche ausgehend von verschiedenen Edukten. Darauf folgen die Darstellung und die Diskussion der Versuchsreihen zur kontinuierlichen Herstellung von Acetonitril aus Acetamid und Ammoniumacetat. Abschließend wird ein Verfahrensvorschlag auf der Grundlage der erhaltenen Ergebnisse formuliert.

Wie bereits in Kapitel 3.1 erläutert wurden die Versuche in unterschiedlichen Apparaturen bzw. Betriebsweisen durchgeführt. Der Einsatz von Batch-Reaktoren (*BSTR*) erlaubte eine schnelle und unkomplizierte Reaktionsführung und diente dem Erwerb von ersten Erkenntnissen anhand von Stichversuchen. Aufgrund von Fehlern durch nicht isotherme Temperaturführung konnten die Ergebnisse für eine kinetische Auswertung nicht genutzt werden. Hingegen gaben diese Versuche Aufschlüsse über die generelle Machbarkeit einer Reaktion und die groben Einflüsse von Temperatur, Druck und Zusatz auf die Reaktionskinetik. Um genauere Erkenntnisse über das kinetische Verhalten der Reaktionen zu erhalten wurden Strömungsrohrreaktoren eingesetzt. Hierbei kamen zwei verschiedene Apparaturen zum Einsatz, die sich hauptsächlich in der Dosierung, Vorheizung und Vermischung der Reaktanden und somit dem Temperaturprofil in den Reaktoren voneinander unterscheiden. Die bereits bestehende zweisträngige Hochdruckapparatur wurde für die Synthese von 3-Methylpyridin genutzt und konstruktionstechnisch soweit optimiert, dass das Temperaturverhalten im Reaktor als isotherm betrachtet werden konnte. Hingegen wurden für die Versuche zur Herstellung von Acetonitril eine bestehende einsträngige Hochdruckapparatur genutzt, deren Vorteil in der einfach konstruierten, preisgünstigen und im Falle von Verstopfungen schnell austauschbaren Reaktoreinheit bestand. Somit waren hiermit auch Versuchsdurchführungen mit höheren Edukt-Konzentrationen möglich. Die Ergebnisse der Stichversuche werden am Anfang der jeweiligen Kapitel dargestellt und die Versuchsergebnisse in den Rohrreaktoren anschließend ausführlicher erläutert.

---

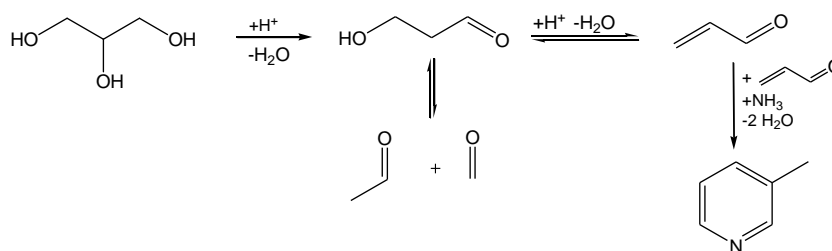
Die in den folgenden Kapiteln in den Graphen dargestellten Linien stellen entweder Fitgeraden dar (z.B. *Arrheniusplots*) oder dienen als optische Hilfe zur Verdeutlichung des Kurvenverlaufes (z.B. in Umsatz/Verweilzeit-Diagrammen).

## 4.1. Herstellung von 3-Methylpyridin

### 4.1.1. Allgemeines

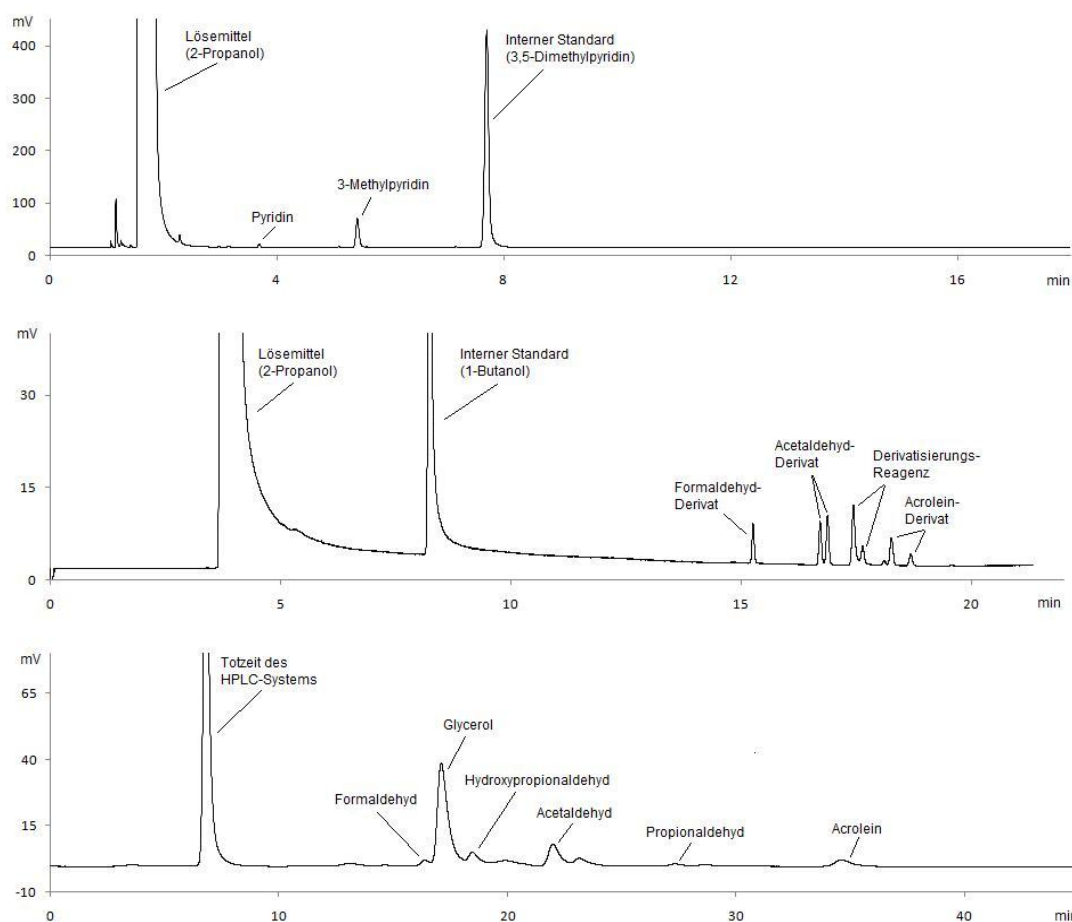
Bei der Herstellung von 3-Methylpyridin kommt es sowohl bei der Bildung aus Glycerol als auch aus Acrolein zur Koppelproduktion von Acetaldehyd und Formaldehyd aus einer Retro-Aldol-Reaktion aus dem Zwischenprodukt 3-HPA. Das 3-HPA selbst, welches in wässriger Lösung im Gleichgewicht mit Acrolein vorliegt, wird ausschließlich flüssigchromatographisch erfasst, wobei Einflüsse auf das Gleichgewicht durch die Bedingungen der verwendeten *HPLC*-Analytik (*T*, *p*, Säule, Eluent, Probenaufbereitung) nicht auszuschließen sind. Durch die Derivatisierung der Proben und anschließende Quantifizierung via GC wird das Gleichgewicht soweit beeinflusst, dass ausschließlich Acrolein detektiert wird. Somit entspricht die bestimmte Menge an Acrolein der summierten Menge aus Acrolein und 3-HPA („teilhydratisiertes Acrolein“), wobei die tatsächlich aus der Reaktion gebildete Menge an 3-HPA unklar bleibt. Eine Rückreaktion von Acrolein zu Glycerol in wässriger Lösung konnte bereits durch vorangegangene Untersuchungen ausgeschlossen werden [Ott-2005]. Andere aus der Literatur bekannte Nebenprodukte der Dehydratisierung von Glycerol wie Propionaldehyd, Methanol und Hydroxyacetone konnten nur in sehr geringen Mengen nachgewiesen werden. Dies gilt auch für die Nebenprodukte der Zyklisierungsreaktion von Acrolein mit Ammoniak wie Pyridin, 2-Methylpyridin und 3-Ethylpyridin. Zusätzlich sind Produkte möglich, die durch Oligomerisierung und Zersetzung von Glycerol gebildet werden. Diese Substanzen sind ebenso wenig nachweisbar wie die vermutlich gebildeten Produkte durch Amin-Addition an Acrolein. Aufgrund der geringen eingesetzten Konzentrationen sind Reaktionen der Edukte und Produkte untereinander eher unwahrscheinlich und nicht nachweisbar. Durch die Verwendung von Ammoniumsalzen und Amiden als Ammoniakquellen können vielfältige weitere Nebenprodukte durch Reaktionen mit dem Lösemittel Wasser entstehen. So werden im Falle der Amide hauptsächlich Carbonsäuren als Hydrolyseprodukte detektiert, während durch Protonierung der Anionen der Ammoniumsalze die entsprechenden Carbon- bzw. Mineralsäuren gebildet werden. Nachweisbar sind hierbei die Carbonsäuren wie z.B. Essigsäure. Die durch mögliche Korrosion gebildeten wasserunlöslichen Salze werden zumeist gefiltert und nicht analysiert. Gasförmige Reaktionsprodukte werden beispielhaft für einige ausgewählte Versuche nachgewiesen.

Folgendes Reaktionsnetz wird für die Umsetzung von Glycerol in wässrigen ammoniakalischen bzw. ammoniumsalzhaltigen Gemischen vorgeschlagen (s. Schema 4-1):



**Schema 4-1:** Reaktionsschema der Umsetzung von Glycerol in  $\text{NH}_3$ -haltigen wässrigen Gemischen.

Abbildung 4-1 zeigt beispielhaft Chromatogramme eines Reaktionsgemisches aufgenommen mit verschiedenen Analysengeräten. Die Retentionszeiten der quantifizierten Substanzen werden in Tabelle 4-1 aufgelistet.



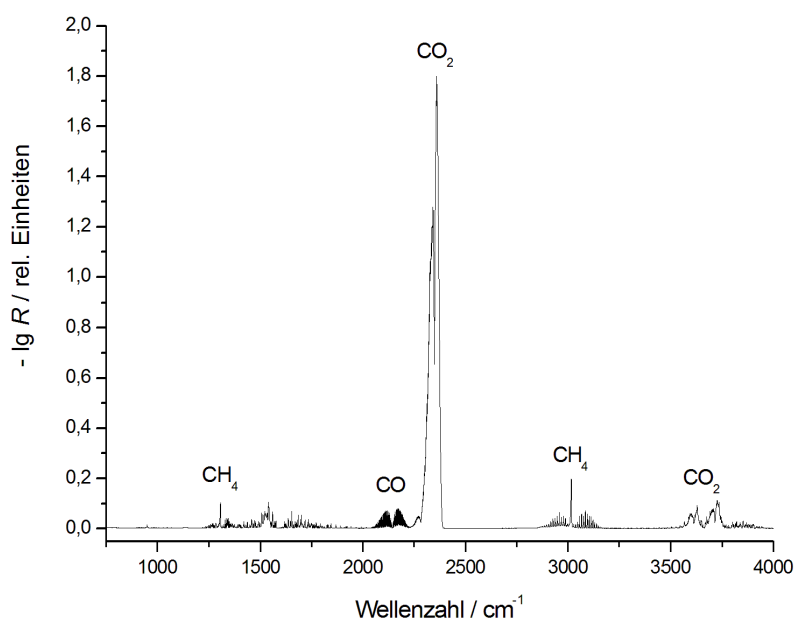
**Abbildung 4-1:** Chromatogramme einer Reaktorprobe der Dehydratisierung einer wässrigen 1 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Glycerol-Lösung mit  $7,5 \text{ mmol L}^{-1}$   $\text{ZnSO}_4$  bei  $360^\circ\text{C}$  und 25 MPa (110 s) und anschließender Reaktion mit  $30,8 \text{ mmol L}^{-1}$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  bei  $225^\circ\text{C}$  und 25 MPa (50 s). Systeme von oben nach unten: DANI GC 1000, Shimadzu GC 17A, HPLC 2.

**Tabelle 4-1:** Retentionszeiten der analysierten Substanzen bei der Herstellung von 3-Methylpyridin.

Analyt	Detektion	Gerät	Retentionszeiten / min
Acrolein	Derivat	Shimadzu GC 17A	18,3 und 18,7
Acetaldehyd	Derivat	Shimadzu GC 17A	16,7 und 16,9
Formaldehyd	Derivat	Shimadzu GC 17A	15,3
3-Methylpyridin	Substanz	DANI GC 1000	3,8
Pyridin	Substanz	DANI GC 1000	5,5
Glycerol	Substanz	HPLC 2	17,1

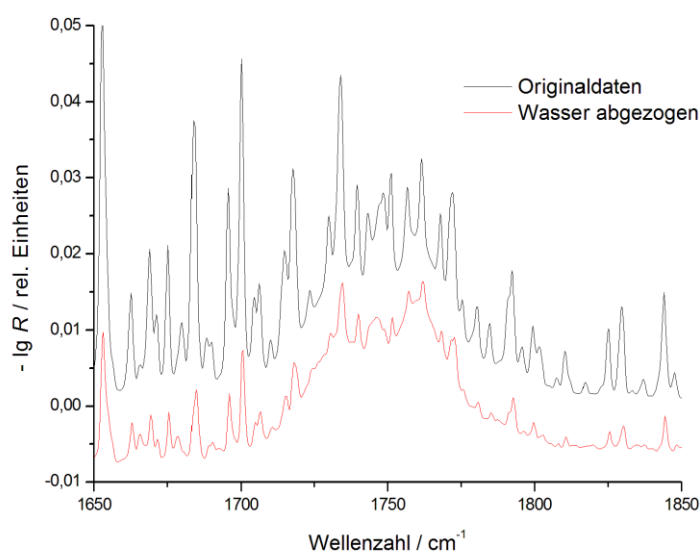
Durch die qualitative Untersuchung der Gasphase an einem FTIR-Spektrometer sowie dem Vergleich der aufgenommenen Spektren mit Literaturspektren aus einer Datenbank [Nis-2005] konnten einige gasförmige Produkte identifiziert und mögliche Nebenreaktionen der Umsetzung von Glycerol bzw. Acrolein in SCW (Kapitel 2.2.1) verifiziert werden.

Anhand der IR-Spektren gelang der Nachweis von CO<sub>2</sub>, CO und CH<sub>4</sub>. Da CO<sub>2</sub> zudem eine hohe Löslichkeit in deionisiertem Wasser aufweist (1500 mg L<sup>-1</sup> bei 20 °C) [Top-2010], muss davon ausgegangen werden, dass die tatsächliche Konzentration an gebildetem CO<sub>2</sub> höher ist als die in Abbildung 4-2 gemessene Menge.

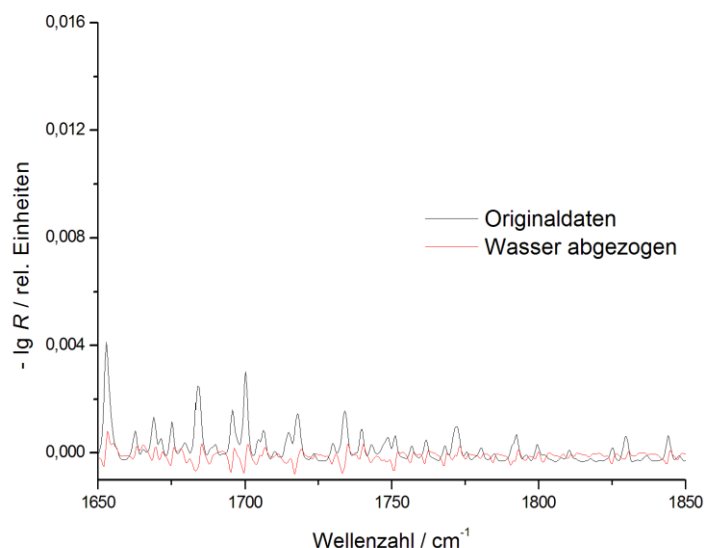


**Abbildung 4-2:** Gasphasen IR-Spektrum einer Reaktorprobe der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % g g<sup>-1</sup> (44,4 mmol L<sup>-1</sup>) Acrolein-Lösung mit 88,9 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumhydrogensulfat bei 350 °C und 30 MPa (60 s).

Die hohe Konzentration an  $\text{CO}_2$  ist u.a. auf die beschleunigte Wassergas-Shift-Reaktion bei hohen Temperaturen zurückzuführen [Sat-2004]. Acetaldehyd konnte lediglich bei Untersuchungen zur Stabilität des Aldehyds in SCW und Einsatz hoher Konzentrationen in der Gasphase nachgewiesen werden (s. C–O-Streckschwingung der Aldehyde bei  $1750\text{ cm}^{-1}$ , Abbildung 4-3). Das wasserfreie Spektrum verdeutlicht die relativ geringe Konzentration von Acetaldehyd. Hierbei konnte dieses Spektrum durch Differenzierung eines reinen Wasserspektrums nach vorangegangener Intensitäts- und Grundlinienkorrektur des Reinspektrums erhalten werden. Somit können die identifizierten Mengen aus der flüssigen Phase zur Quantifizierung dieser Substanz herangezogen und Verluste über die Gasphase vernachlässigt werden. Gleiches gilt für Formaldehyd, welches weder bei Stabilitätsuntersuchungen (s. Abbildung 4-4) noch als Reaktionsprodukte in der Gasphase detektiert werden konnte.



**Abbildung 4-3:** Gasphasen IR-Spektrum einer Reaktorprobe der Umsetzung einer wässrigen  $0,16\text{ g g}^{-1}$  ( $35,6\text{ mmol L}^{-1}$ ) Acetaldehyd-Lösung mit  $88,9\text{ mmol L}^{-1}$  Ammoniumacetat bei  $350\text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $30\text{ MPa}$  ( $60\text{ s}$ ).



**Abbildung 4-4:** Gasphasen IR-Spektrum einer Reaktorprobe der Umsetzung einer wässrigen 0,11 % g g<sup>-1</sup> (35,6 mmol L<sup>-1</sup>) Formaldehyd-Lösung mit 88,9 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumacetat bei 275 °C und 30 MPa (60 s).

#### 4.1.2. Vorversuche

Erste Vorversuche zielten auf die direkte Umsetzung des bei der Dehydratisierung von Glycerol *in-situ* gebildeten Acroleins zum 3-Methylpyridin ab. Dabei wurde zunächst Glycerol mit unterschiedlichen Mengen an Ammoniumsalzen und Ammoniak im Edelstahl-BSTR umgesetzt. Als Katalysator der Dehydratisierungsreaktion wurde hauptsächlich Zinksulfat verwendet, wobei auch Schwefelsäure eingesetzt wurde (s. Kapitel 2.2.1). Die Ergebnisse der Stichversuche sind in Tabelle 4-2 zusammengefasst.

**Tabelle 4-2:** Übersicht der Ergebnisse der Umsetzung einer wässrigen 1 % (g g<sup>-1</sup>) (108,6 mmol L<sup>-1</sup>) Glycerol-Lösung mit verschiedenen Zusätzen im Edelstahl-BSTR bei 360 °C, 18 MPa und 30 min Reaktionszeit.

$c(\text{ZnSO}_4) / \text{mmol L}^{-1}$	$c(\text{H}_2\text{SO}_4) / \text{mmol L}^{-1}$	$c((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) / \text{mmol L}^{-1}$	$c(\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4) / \text{mmol L}^{-1}$	$c(\text{NH}_3) / \text{mmol L}^{-1}$	$A(3\text{-Methylpyridin}) / \%$
5,0	-	25,7	-	2,9	4
-	-	-	54,3	27,3	3
5,0	-	-	50,4	29,6	3
5,0	-	-	56,2	-	4
5,1	13,6	54,2	-	-	5
-	-	28,8	-	-	4

Durch die erhaltenen Ergebnisse wird die generelle Machbarkeit der Umsetzung zu 3-Methylpyridin unter den gegebenen Reaktionsbedingungen festgestellt, jedoch fallen die Ausbeuten mit 3 - 5 % relativ gering aus. Die höchste Ausbeute wird durch Zugabe von

Zinksulfat und Schwefelsäure sowie doppelten Überschuss an eingesetzten Ammoniumionen erhalten. Auf den Einsatz von Schwefelsäure wird allerdings in den kommenden Versuchen aufgrund der verstärkten Korrosion des Reaktormaterials verzichtet. Der Zusatz reinen Ammoniaks zur Reaktionslösung führt zu einer verringerten Ausbeute an 3-Methylpyridin. Dies kann zum einen auf die umsatzmindernde Wirkung basischer Komponenten auf die Dehydratisierung von Polyolen [Dai-2004] und zum anderen auf die erhöhte Selektivität des Acroleins zu Oligomerisierungs- und Polymerisierungsprodukten zurückgeführt werden. Zudem kommt es in Gegenwart des eingesetzten Zinksulfat-Katalysators zur Bildung des schwerlöslichen Zinkhydroxyds, welches die Übertragung in eine kontinuierliche Reaktionsführung erschwert.

Erste Stichversuche in der zweisträngigen Strömungsrohrapparatur erfolgten durch Umsetzung von Glycerol mit saurem Ammoniumsulfat. Hierbei wurde der Einfluss der Verweilzeit sowie des Katalysators Zinksulfat auf die Reaktion überprüft.

**Tabelle 4-3:** Übersicht der Ergebnisse der katalysierten und unkatalysierten Umsetzung einer wässrigen 1 % (g g<sup>-1</sup>) (108,6 mmol L<sup>-1</sup>) Glycerol-Lösung mit 27,2 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumsulfat in der zweisträngigen Strömungsrohrapparatur bei 360 °C, 30 MPa und verschiedenen Verweilzeiten.

$c(\text{ZnSO}_4) / \text{mmol L}^{-1}$	$\tau / \text{s}$	$A(3\text{-Methylpyridin}) / \%$
-	150	1
-	78	0
4,8	145	1
4,8	78	1

Die Ausbeuten der Batch-Versuche konnten in den kontinuierlichen Versuchen nicht erreicht werden. Trotz Verweilzeiten im Minutenbereich wird 3-Methylpyridin nur in Spuren erhalten. Der Zusatz von Zinksulfat bewirkt keine Erhöhung der Ausbeute. Um einen katalytischen Effekt der Reaktorwand des *BSTR* auf die Ausbeute an 3-Methylpyridin auszuschließen, wurden die Versuche mit metallischer und passivierter Reaktorwand wiederholt, wobei keine Unterschiede zu den vorherigen Untersuchungen festgestellt werden konnten.

Zur Entwicklung eines wirtschaftlichen Prozesses war demnach eine sequentielle Untersuchung der einzelnen Reaktionsschritte notwendig. So musste zunächst anhand der Umsetzung von synthetisch angesetzten Acrolein-Lösungen geklärt werden, ob unter den gewählten Bedingungen eine hinreichend schnelle Reaktion zum 3-Methylpyridin stattfindet. Als Stichversuche wurden die Reaktionen von 0,5 % (g g<sup>-1</sup>) Acrolein mit jeweils stöchiometrischen Mengen an Ammoniak bzw. Ammoniumsulfat im kontinuierlichen Strömungsrohr bei 360 °C und 30 MPa durchgeführt. Die Ausbeute lag bei Einsatz von Ammoniak und 150 s Verweilzeit bei



etwa 13 %. Bei Zusatz von Ammoniumsulfat fiel die Ausbeute bei gleicher Verweilzeit mit 23 % nochmals 10 % höher aus.

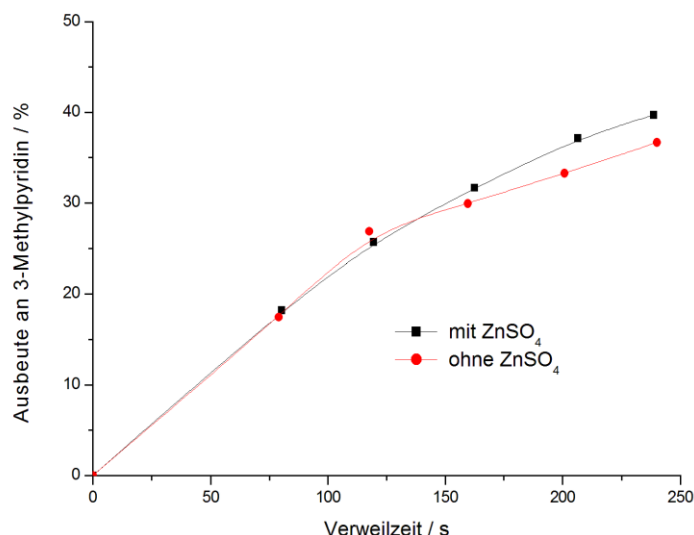
Um etwaige Einflüsse von Glycerol, Zinksulfat oder der Dehydratisierungsprodukte des Glycerols auf die Reaktion von Acrolein zu 3-Methylpyridin zu untersuchen wurde in einem ersten Schritt eine wässrige 1 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Glycerol-Lösung entsprechend der bekannten optimalen Betriebsbedingungen der Dehydratisierung zu Acrolein (s. Kapitel 2.2.1) bei 360 °C, 25 MPa und Zusatz von 3  $\text{mmol L}^{-1}$  Zinksulfat umgesetzt. Die gewonnene acroleinhaltige Lösung wurde nach quantitativer Analyse des Acrolein-Gehalts mit einer stöchiometrischen Menge an Ammoniumsulfat versetzt und mit Wasser aus dem zweiten Stoffstrom der Apparatur im Verhältnis 1 : 2 kontinuierlich verdünnt. Die Umsetzung fand bei 360 °C und 30 MPa statt, wobei der edukthaltige Stoffstrom auf eine Temperatur von 220 °C vorgeheizt wurde. Die Ausbeute erreichte hierbei nur 2 % bezüglich des eingesetzten Acroleins. In einem zweiten Versuch wurde die acroleinhaltige Lösung mit der vierfach stöchiometrischen Menge an Ammoniumsulfat versetzt und ohne weitere Verdünnung bei gleichen Reaktionsbedingungen durch die Strömungsrohrapparatur gefördert. Hierbei konnten Ausbeuten bzgl. des eingesetzten Acroleins von 43 % und eine Gesamtausbeute bzgl. Glycerol von etwa 8 % erhalten werden. Im ersten Verfahrensschritt betrug die Ausbeute an Acrolein etwa 20 % und war deutlich unter dem in der Literatur erhaltenem Wert von 38 % [Ott-2006]. Zurückgeführt wurde dies auf die vergleichsweise längere Verweilzeit im vorliegenden Experiment und somit der verminderten Selektivität zu Acrolein. Die genauen Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 4-4 zusammengefasst.

**Tabelle 4-4:** Anfangskonzentrationen, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Vorversuche zur zweistufigen Herstellung von 3-Methylpyridin bei jeweils 360 °C.

$c(\text{Gly}) / \text{mmol L}^{-1}$	$c(\text{Acr}) / \text{mmol L}^{-1}$	$c((\text{ZnSO}_4) / \text{mmol L}^{-1}$	$c((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) / \text{mmol L}^{-1}$	$p / \text{MPa}$	$\tau / \text{s}$	$A(\text{Acr}) / \%$	$A(\text{MPy}) / \%$
108,7	-	3	-	25	140	20	-
9,9	6,8	1	1,7	30	160	-	2
29,7	20,3	3	22,3	30	80	-	24
29,7	20,3	3	22,3	30	160	-	43

Ein Überschuss an Ammoniumsalz führte zu einer Steigerung der Ausbeute an 3-Methylpyridin. Vergleichsweise konnte allerdings durch Umsetzung der Lösung der Dehydratisierungsreaktion mit stöchiometrischen Mengen an Ammoniumsulfat nicht die Ausbeute der Umsetzung der reinen wässrigen Acrolein-Lösung erlangt werden. Um einen Einfluss des Katalysators Zinksulfat auszuschließen, wurden wässrige 0,125 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acrolein-Lösungen mit und ohne Zusatz von

Zinksulfat zu 3-Methylpyridin umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4-5 dargestellt.



**Abbildung 4-5:** Einfluss von Zinksulfat auf die 3-Methylpyridin-Ausbeute bei der Umsetzung einer wässrigen 0,125 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acrolein-Lösung mit  $22,3 \text{ mmol L}^{-1}$  Ammoniumsulfat sowie mit  $3 \text{ mmol L}^{-1}$  und ohne Zinksulfatzusatz bei  $360^\circ\text{C}$  und 30 MPa.

Der Zusatz an Zinksulfat bewirkte keine signifikante Änderung der Ausbeute an 3-Methylpyridin. Zudem deutete der große Unterschied der erhaltenen Mengen an Wertprodukt durch direkte bzw. stufenweise Umsetzung von Glycerol zu 3-Methylpyridin auf unterschiedliche optimale Betriebsbedingungen der einzelnen Reaktionsschritte. Es ist zu vermuten, dass die Reaktion ausgehend von Acrolein bevorzugt bei Temperaturen unter  $360^\circ\text{C}$  abläuft, da sonst bei der direkten Umsetzung von Glycerol bei  $360^\circ\text{C}$  im Strömungsrohr höhere Ausbeuten an 3-Methylpyridin erhalten werden müssten. Die hohen Ausbeuten bei der Umsetzung der reinen Acrolein-Lösung wie auch der Lösung der Dehydratisierungsreaktion lassen sich vermutlich auf eine Reaktion im Vorreaktor ( $220^\circ\text{C}$ ) zurückführen. Dies begründet ebenso die erhaltenen Ausbeuten in den ersten Vorversuchen im Batch-Reaktor, wo Glycerol bei  $360^\circ\text{C}$  dehydratisiert und 3-Methylpyridin aus *in-situ* gebildetem Acrolein in der Abkühlphase gebildet werden könnte.

Einen Überblick über die wichtigsten Erkenntnisse der Vorversuche gibt folgende Übersicht:

- Herstellung von 3-Methylpyridin aus Glycerol in SCW generell machbar!
- Zinksulfat kann als Katalysator der Dehydratisierungsreaktion verwendet werden und beeinflusst nicht die Folgereaktion des Acroleins zum Wertprodukt!
- Als Ammoniakquelle sind Ammoniumsalze zu bevorzugen, um eine Präzipitation des Katalysators und einen Selektivitätsverlust zu 3-Methylpyridin zu verhindern.

- Ammoniumsalze sind bevorzugt im stöchiometrischen Überschuss einzusetzen.
- Unterschiedliche optimale Betriebsbedingungen der beiden Reaktionsschritte von Glycerol zu Acrolein und Acrolein zu 3-Methylpyridin.

In den folgenden Kapiteln werden daher die detaillierten kinetischen Untersuchungen der Umsetzungen von Acrolein mit hauptsächlich Ammoniumsalzen in heißem Hochdruckwasser vorgestellt und die erhaltenen Ergebnisse zur Entwicklung eines zweistufigen Verfahrens ausgehend von Glycerol genutzt. Auf kinetische Untersuchungen der Dehydratisierungsreaktion von Glycerol wird aufgrund des Standes des Wissens verzichtet.

Die Reaktionsführung und die Analytik wurden soweit optimiert, dass systematische Fehler minimiert wurden. Vor allem wurde die Temperaturführung im Reaktor hinsichtlich eines isothermen Verhaltens modifiziert sowie die Ströme und Vorheizungen der Edukte entsprechend angepasst. Daraus können sich Abweichungen zwischen den in den Vorversuchungen erhaltenen Daten mit den im folgenden vorgestellten Ergebnissen ergeben, wobei es zu erwähnen gilt, dass die erhaltenen Werte in den Vorversuchen qualitativen Charakter besitzen und als Orientierung dienen.

#### 4.1.3. Acrolein zu 3-Methylpyridin

Als Edukt-Lösungen wurden Acrolein und Ammoniak/Ammoniumsalze mit/ohne Zusätze bzw. alternative Ammoniak-Quellen in Wasser eingesetzt und die Reaktion durch Variation folgender Prozessparameter untersucht:

- |                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| • Temperatur                        | 125 - 400 °C  |
| • Druck                             | 25 - 35 MPa   |
| • Verweilzeit                       | 10 - 240 s  |
| • Acrolein-Konzentration            | 625 ppm - 0,5 % (g g <sup>-1</sup> ) (11,1 - 88,9 mmol L <sup>-1</sup> )            |
| • Ammoniak/Schwefelsäure-Verhältnis | 1 - 4,5 mol mol <sup>-1</sup> bei 44,4 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniak                |
| • Ammoniumsalze                     | Ammoniumsulfat, -acetat, -hydrogensulfat, -hydrogenphosphat und -dihydrogenphosphat |
| • Ammoniumsalz-Konzentration        | 22,2 - 177,8 mmol L <sup>-1</sup>   |
| • alternative Ammoniak-Quellen      | Acetamid, Harnstoff   |
| • zusätzliche Salze                 | Natrium-, Kalium-, Cäsium- und Cersulfat  |

Eine maximale Konzentration der wässrigen Acrolein-Lösung von 0,5 % (g g<sup>-1</sup>) wurde aufgrund der in den Vorversuchen erhaltenen niedrigen Konzentrationen an Acrolein durch Dehydratisierung einer wässrigen 1 % (g g<sup>-1</sup>) Glycerol-Lösung sowie zur Vermeidung unerwünschter Nebenreaktionen wie z.B. der Polymerisationsreaktion gewählt.

Die optische Erscheinung der Reaktoraussträge variierte zwischen klar und gelb gefärbten Lösungen bis hin zu tief braun gefärbten, trüben Proben mit leichtem Gehalt an Feststoffen. Die Erscheinung der Reaktorproben stand in direktem Zusammenhang mit der gebildeten Menge an Wert- und Nebenprodukten. Dunklere Produktmischungen deuteten auf einen höheren Anteil an gebildeten Komponenten hin. Hierbei hatten vor allem der Anteil und die Art der Ammoniak-Quelle sowie die Verweilzeit bzw. der Umsatz einen großen Einfluss auf das Aussehen. Zudem konnte während der Probennahme eine Gasbildung beobachtet werden, deren Intensität zu höheren Verweilzeiten hin zunahm. Abbildung 4-6 verdeutlicht den Einfluss der Verweilzeit auf die optische Probenerscheinung durch Darstellung der erhaltenen Proben einer Messreihe mit Verweilzeit-Variation und sonst gleichen Bedingungen.

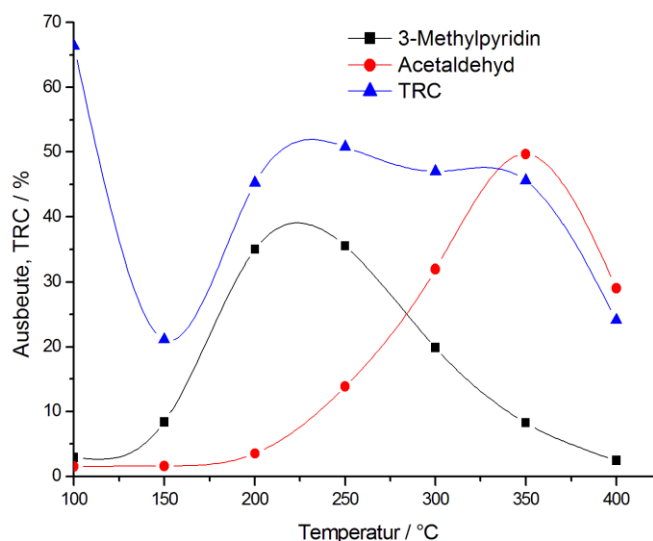


**Abbildung 4-6:** Foto der Reaktoraussträge der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g<sup>-1</sup>) Acrolein-Lösung mit 88,9 mmol L<sup>-1</sup> Acetamid bei 250 °C und 30 MPa (Verweilzeiten von links: 9 s, 15 s, 20 s, 25 s, 30 s, 60 s, 90 s).

#### 4.1.3.1. Temperatur- und Druckeinfluss

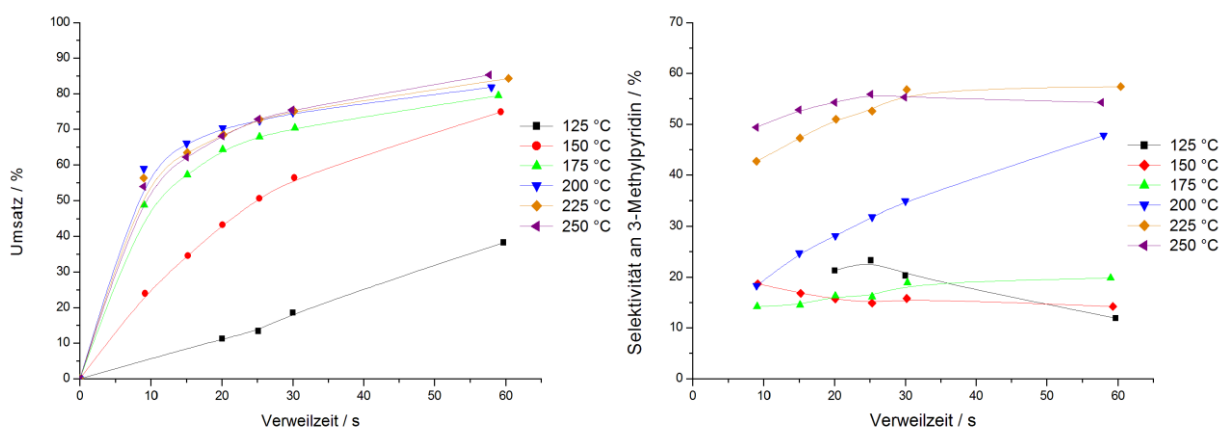
Bereits erste Versuche in der teiloptimierten Anlage und Analytik gaben Hinweise über den Einfluss der Temperatur auf die Ausbeuten der verschiedenen Reaktionsprodukte 3-Methylpyridin und Acetaldehyd. In Abbildung 4-7 ist dieser Einfluss für die Umsetzung mit 44,4 mol L<sup>-1</sup> Ammoniumsulfat bei 30 MPa gezeigt. Zusätzlich ist die wiedergefundene Menge an Kohlenstoffatomen (s. Kapitel 3.4) in Abhängigkeit der Temperatur illustriert. Während die höchsten Ausbeuten an 3-Methylpyridin zwischen 200 und 250 °C erhalten werden, wird Acetaldehyd bevorzugt bei Temperaturen um 350 °C gebildet. Höhere Temperaturen führen

vorwiegend zu Zersetzungsreaktionen und somit niedrigeren *TRC*-Werten.



**Abbildung 4-7:** Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute von 3-Methylpyridin und Acetaldehyd sowie die Kohlenstoffwiederfindung bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g<sup>-1</sup>) Acrolein-Lösung mit 44,4 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumsulfat bei 30 MPa und 30 s Verweilzeit.

Nachfolgende detailliertere Versuche in der optimierten Anlage zeigten, dass zwischen 200 und 250 °C ein geringer Unterschied zwischen den Umsätzen an Acrolein besteht (s. Abbildung 4-8). Hingegen sind die Selektivitäten zu 3-Methylpyridin ab 225 °C und vor allem kürzeren Verweilzeiten deutlich höher. Der maximale Wert beträgt etwa 55 mol-% bei 225 °C und 30 s Verweilzeit. Längere Verweilzeiten führen lediglich bei Temperaturen zwischen 175 und 225 °C zu höheren Selektivitäten.



**Abbildung 4-8:** Einfluss der Temperatur auf den Umsatz von Acrolein und die Selektivität an 3-Methylpyridin bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g<sup>-1</sup>) Acrolein-Lösung mit 44,4 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumsulfat bei 30 MPa.

Die **Temperaturabhängigkeit** der Reaktionsgeschwindigkeit bzw. der Geschwindigkeitskonstanten lässt sich durch den in Gleichung 4-1 dargestellten gefundenen Zusammenhang nach *Arrhenius* beschreiben:

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4-1)$$

$k$	Geschwindigkeitskonstante (Reaktionsordnung = 1) / s <sup>-1</sup>
$A$	präexponentieller Faktor / s <sup>-1</sup>
$E_a$	Aktivierungsenergie / J mol <sup>-1</sup>
$R$	universelle Gaskonstante = 8,314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$T$	Temperatur / K

Der präexponentielle Faktor  $A$  enthält den Stoßfaktor, der ein Maß für die Wahrscheinlichkeit eines Zusammenstoßes zweier Moleküle ist. Dadurch gibt  $A$  auch die maximal mögliche Geschwindigkeitskonstante an, die sich ergäbe, wenn alle Zusammenstöße zu einer Reaktion führen. Die Wahrscheinlichkeit der reaktiven Zusammenstöße wird über den Exponentialterm vorgegeben. Hierbei ist die Aktivierungsenergie, die für einen reaktiven Stoß notwendige Energie. Es ist ein Maß für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten; je größer ihr Wert ist, desto stärker ist die Temperaturabhängigkeit. Zur Bestimmung von  $A$  und  $E_a$  wird die *Arrhenius*-Gleichung logarithmiert (Gleichung 4-2):

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (4-2)$$

Durch die Auftragung von  $\ln k$  gegen die reziproke Temperatur wird der *Arrhenius*-Plot erhalten. Aus der gewonnenen Regressionsgeraden werden die Aktivierungsenergie über die Geradengleichung  $m = -E_a / R$  und der präexponentielle Faktor über den Achsenabschnitt ermittelt.

Basis für die Bestimmung der  $k$ -Werte ist die Annahme eines idealen Strömungsrohrreaktor (*PFR*). Ausgehend von Gleichung 4-3 [Jak-1991] lässt sich folgender Ausdruck für den eindimensionalen Fall herleiten:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u \frac{\partial c_i}{\partial x} + D_{ax} \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \sum_j r_j \nu_{ij} \quad (4-3)$$

---

$c_i$	Konzentration der Komponente $i$ / $\text{mmol L}^{-1}$
$u$	Strömungsgeschwindigkeit / $\text{m s}^{-1}$
$x$	Ortskoordinate in x-Richtung von 0 bis $L$ / $\text{m}$
$D_{\text{ax}}$	axialer Dispersionskoeffizient / $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$r_j$	Reaktionsgeschwindigkeit der $j$ -ten Reaktion / $\text{mmol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
$\nu_{ij}$	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente $i$ in der $j$ -ten Reaktion / –

Für den Grenzfall des idealen *PFR* gilt  $\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0$  im stationären Zustand. Zudem tritt keine Rückvermischung auf, also ist  $D_{\text{ax}} = 0$ . Betrachtet man eine Reaktion erster Ordnung bzgl. A, so vereinfacht sich Gleichung 4-3 zu:

$$0 = -u \frac{\partial c_A}{\partial x} - k \cdot c_A \quad (4-4)$$

$c_A$	Konzentration der Komponente A / $\text{mmol L}^{-1}$
$k$	Geschwindigkeitskonstante / $\text{s}^{-1}$

Über die Beziehung:

$$\tau = \frac{L}{u} \quad (4-5)$$

$L$ :	Reaktorlänge / $\text{m}$
$\tau$ :	(hydrodynamische) Verweilzeit / $\text{s}$

ergibt sich für den *PFR* die Lösung von Gleichung 4-4 zu:

$$c_A(\tau) = c_{A,0} \cdot \exp(-k\tau) \quad (4-6)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante bei der Umsetzung einer wässrigen Acrolein-Lösung mit Ammoniumsulfat zeigt kein typisches *Arrhenius*-Verhalten über den gesamten Temperaturbereich. Tabelle 4-5 verdeutlicht dies unter Annahme einer Reaktion 1. Ordnung in einem idealen Strömungsrohr.

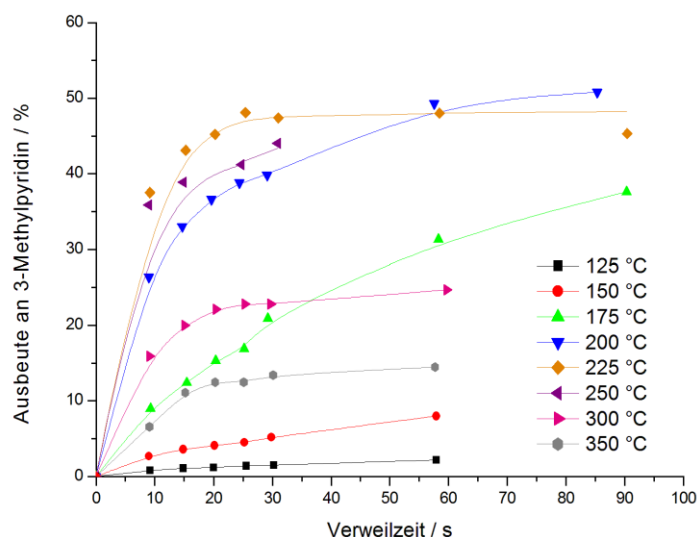
**Tabelle 4-5:** Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g<sup>-1</sup>) Acrolein-Lösung mit 44,4 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumsulfat bei 30 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	$k / \text{s}^{-1}$	$R^2 / -$
125	0,007	0,965
150	0,025	0,975
175	0,034	0,569
200	0,039	0,332

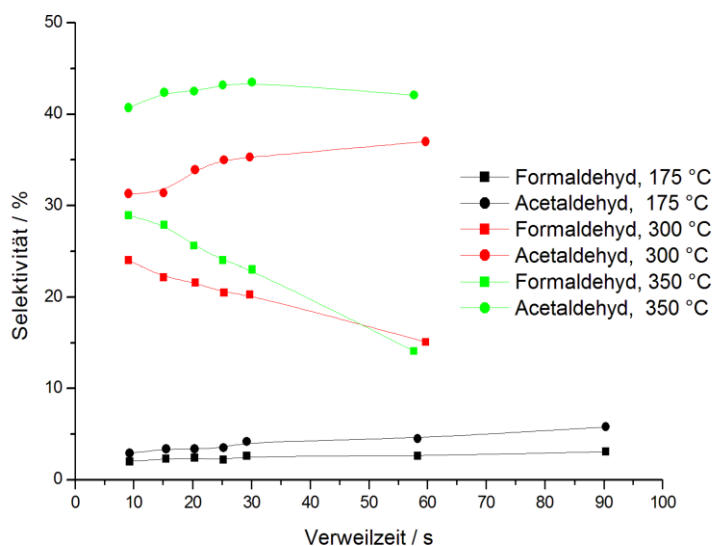
Während bis 150 °C und den gegebenen Annahmen ein *Arrhenius*-Verhalten vorliegt, können bei höheren Temperaturen größere Regressionskoeffizienten allein durch Annahme von Reaktionsordnungen  $\neq 1$  erhalten werden. Auffallend hierbei ist die Zunahme der Selektivität zu 3-Methylpyridin ausgehend von Acrolein ab 175 °C.

Durch Verwendung von Ammoniumacetat, welches unter *STP* in wässriger Lösung *pH*-neutral reagiert, wird eine schnellere Abreaktion von Acrolein im Vergleich zum sauren Salz Ammoniumsulfat beobachtet. Bereits nach 10 s Verweilzeit werden Umsätze von über 90 mol-% für alle gemessenen Temperaturen erreicht. Bei längeren Verweilzeiten ab 30 s ist der Umsatz für alle Messungen nahezu vollständig. So beträgt die maximale 3-Methylpyridin-Selektivität bzw. -Ausbeute etwa 50 mol-% bei 200 °C und 90 s Verweilzeit und 225 °C und 25 s Verweilzeit (s. Abbildung 4-9). Das Fehlen von Wendepunkten in den Ausbeute-Verweilzeit-Kurven deutet auf die Stabilität von 3-Methylpyridin bzw. die Abwesenheit von Folge- und/oder Parallelreaktionen über den gesamten Messbereich. Bei Temperaturen über 250 °C ist ein starker Abfall der 3-Methylpyridin-Ausbeute zu beobachten. Ähnlich den Ergebnissen mit Ammoniumsulfat steigt hingegen die Selektivität zu den Aldehyden aus der Retro-Aldol-Reaktion des Acroleins (s. Schema 4-1). In Abbildung 4-10 sind die Selektivitäten zu Form- und Acetaldehyd bei drei verschiedenen Temperaturen dargestellt. Bei 350 °C und 10 s Verweilzeit wird die maximale Gesamtselektivität zu beiden Aldehyden mit etwa 70 mol-% erreicht. Mit längerer Verweilzeit nimmt die Selektivität zu Formaldehyd vermutlich aufgrund der bekannten Reaktionen des Formaldehyds in *SCW* ab (s. Schema 2-5). Diese Reaktionen laufen mit steigender Temperatur schneller ab. Bei Acetaldehyd ist ab 350 °C und 30 s eine geringe Abnahme der Selektivität zu beobachten. Ob dies auf Abbaureaktionen des Acetaldehyds zurückzuführen ist, muss durch Stabilitätsmessungen geklärt werden (s. Kapitel 4.1.3.6).





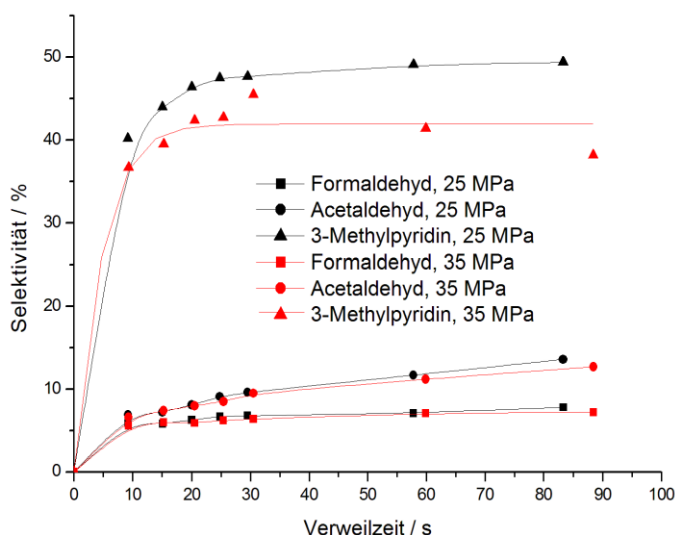
**Abbildung 4-9:** Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute an 3-Methylpyridin bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acrolein-Lösung mit  $88,9 \text{ mmol L}^{-1}$  Ammoniumacetat bei 30 MPa.



**Abbildung 4-10:** Einfluss der Temperatur auf die Selektivität an Form- und Acetaldehyd bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acrolein-Lösung mit  $88,9 \text{ mmol L}^{-1}$  Ammoniumacetat bei 30 MPa.

Die **Druckabhängigkeit** der Produkt-Selektivitäten bei 225 °C und mit  $88,9 \text{ mmol L}^{-1}$  Ammoniumacetat sind in Abbildung 4-11 dargestellt. Im Allgemeinen ist kein signifikanter Einfluss des Druckes auf die Selektivitäten zu den einzelnen Reaktionswegen bei der Abreaktion von Acrolein zu erkennen. Zwar scheint die Reaktion zu 3-Methylpyridin mit steigendem Druck weniger bevorzugt zu werden, doch deutet die Streuung der Messpunkte eher auf Ungenauigkeiten in der Analytik. Auch würde bei einem Selektivitätsverlust zumindest die

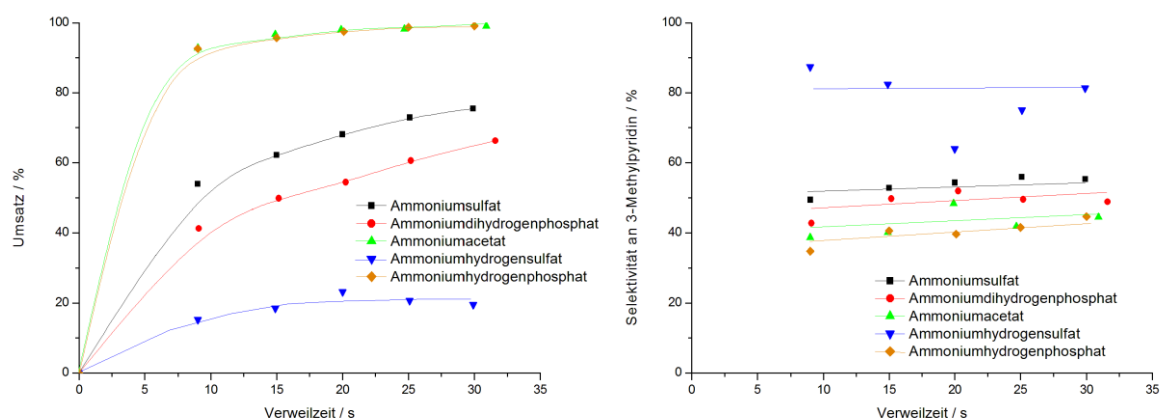
Parallelreaktion zu den Aldehyden beeinflusst werden, was nicht der Fall ist.



**Abbildung 4-11:** Einfluss des Druckes auf die Selektivität der Reaktionsprodukte bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acrolein-Lösung mit  $88,9 \text{ mmol L}^{-1}$  Ammoniumacetat bei  $225^\circ\text{C}$ .

#### 4.1.3.2. Einfluss verschiedener Ammoniumsalze

Die Beeinflussung des Acrolein-Umsatzes sowie der 3-Methylpyridin-Selektivität bei  $250^\circ\text{C}$  und 30 MPa durch verschiedene Ammoniumsalze ist in Abbildung 4-12 dargestellt. Ein deutlicher Umsatz-Unterschied ist durch Verwendung der verschiedenen Ammoniumsalze bei gleicher Ammoniumionen-Konzentration ( $88,9 \text{ mmol L}^{-1}$ ) zu erkennen. Während mit Ammoniumhydrogensulfat ein maximaler Umsatz von 20 mol-% bis 30 s Verweilzeit erreicht wird, beträgt der Umsatz mit Ammoniumacetat und Ammoniumhydrogenphosphat nach 9 s Verweilzeit bereits über 90 mol-%. Steigende Umsatz-Kurven für den gemessenen Verweilzeit-Bereich werden mit Ammoniumsulfat und Ammoniumdihydrogenphosphat erhalten, wobei die Umsätze mit ersterem Salz leicht höher sind. Hingegen wird durch Beobachtung der Selektivitäts-Verweilzeit-Kurven von 3-Methylpyridin ein umgekehrter Trend im Vergleich zu den Umsatz-Kurven sichtbar. Höchste Selektivitäten um 80 mol-% werden bei den geringsten Umsätzen durch Verwendung von Ammoniumhydrogensulfat erreicht. Der Einsatz von Ammoniumhydrogenphosphat führt zwar zur schnelleren Abreaktion von Acrolein, doch betragen die Selektivitäten um 40 mol-% zu 3-Methylpyridin nur die Hälfte der maximal gemessenen Werte. Ähnliche Selektivitäten werden mit dem Sulfat- und Dihydrogenphosphatsalz erreicht, wobei mit allen Zusätzen ungefähr konstante Selektivitäten über den gesamten Messbereich erhalten werden.



**Abbildung 4-12:** Einfluss der Art des Ammoniumsalzes auf den Umsatz von Acrolein und die Selektivität an 3-Methylpyridin bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acrolein-Lösung mit der vierfach stöchiometrischen Menge an Ammoniumsalz ( $44,4 \text{ mmol L}^{-1}$  Ammoniumsulfat, -hydrogenphosphat;  $88,9 \text{ mmol L}^{-1}$  Ammoniumacetat, -hydrogensulfat und dihydrogenphosphat) bei  $250^\circ\text{C}$  und 30 MPa.

Die großen Umsatz-Unterschiede bei Verwendung der verschiedenen Salze lassen sich auf die unterschiedlichen  $\text{pH}$ -Werte der Salze in wässriger Lösung zurückführen. Zwar können die  $\text{pH}$ -Werte unter Reaktionsbedingungen nicht für alle verwendeten Salze errechnet werden, doch bestätigt der Vergleich der  $\text{pH}$ -Werte unter  $\text{STP}$  mit den erzielten Umsätzen diese Annahme (s. Tabelle 4-6).

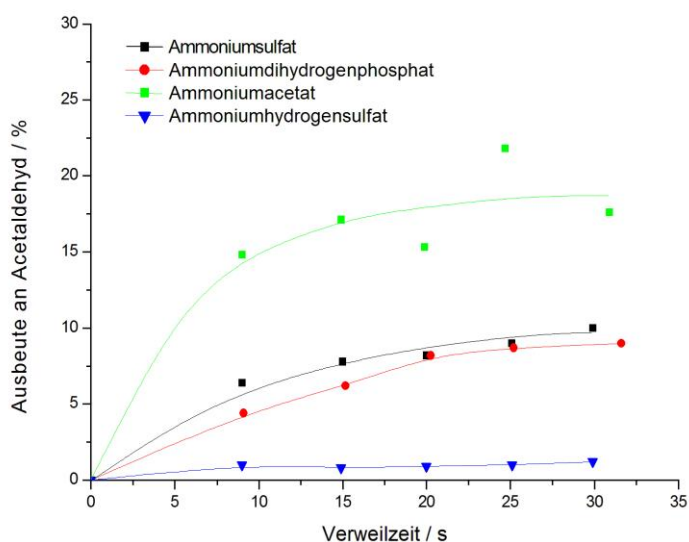
**Tabelle 4-6:** Vergleich der  $\text{pH}$ -Werte der verwendeten Ammoniumsalze bei  $\text{STP}$  mit den erzielten Umsätzen nach 25 s bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acrolein-Lösung mit der vierfach stöchiometrischen Menge an Ammoniumionen ( $88,9 \text{ mmol L}^{-1}$ ) bei  $250^\circ\text{C}$  und 30 MPa.

Ammoniumsalz	$\text{pH}$ -Wert bei $\text{STP}$	$U(25 \text{ s})$ / %
Hydrogenphosphat	7,4	99
Acetat	6,8	98
Sulfat	5,3	73
Dihydrogenphosphat	4,0	61
Hydrogensulfat	2,2	21

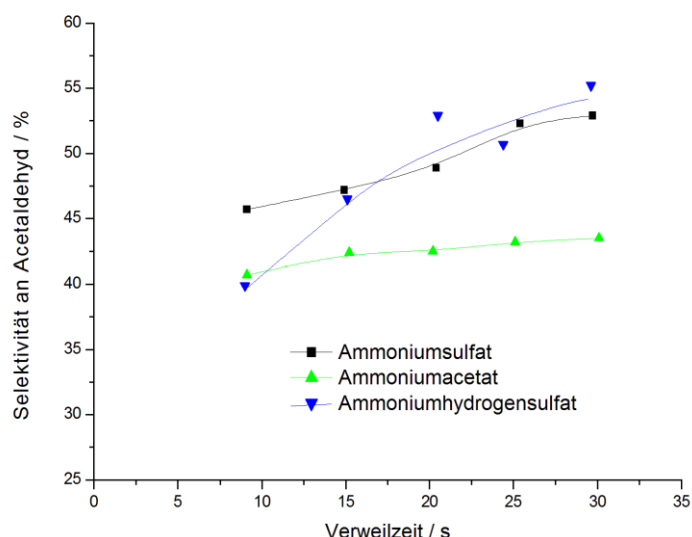
So bewirkt eine erhöhte Protonenkonzentration eine Stabilisierung des Acroleins, wobei es zu klären gilt, welche mechanistischen Gründe zu dieser Beobachtung führen. Zwar beschleunigt eine erhöhte Protonenkonzentration die Hydratisierung des Acroleins zu HPA (s. Kapitel 2.3.3), doch verläuft diese Reaktion bevorzugt bei tieferen Temperaturen ( $T = \text{RT}$ ) ab. Auch sollte eine höhere Konzentration an HPA die erhaltenen Mengen an Acetaldehyd (s. Abbildung 4-13) erhöhen, welches durch protonenkatalysierte Retro-Aldol-Reaktion aus HPA gebildet wird. Hingegen steigen mit steigenden  $\text{pH}$ -Werten auch die Ausbeuten von Acetaldehyd, wobei die

Selektivitäten zum Acetaldehyd für alle Salze zwischen 10 und 20 mol-% liegen. Generell sind die Ausbeuten an Acetaldehyd infolge der für die C-C-Spaltungsreaktion zu geringen Temperatur von 250 °C nicht hinreichend, um eindeutige Erkenntnisse über das pH-abhängige Reaktionsverhalten von Acrolein zu HPA und den daraus gebildeten Aldehyden zu gewinnen.

Hingegen bestätigt die Auftragung der erhaltenen Selektivitäten an Acetaldehyd bei der Umsetzung mit unterschiedlichen Salzen bei 350 °C und sonst gleichen Bedingungen die Annahme der selektiveren Bildung des Nebenproduktes durch saure Bedingungen (s. Abbildung 4-14). So werden im gemessenen Verweilzeit-Bereich Selektivitäten bis 55 mol-% mit dem unter wässrigen Bedingungen stark sauer reagierendem Ammoniumhydrogensulfat erhalten. Mit den sauer reagierenden Salzen werden höhere Selektivitäten mit steigenden Verweilzeiten beobachtet, wobei hingegen nahezu konstante Selektivitäten mit Ammoniumacetat erhalten werden.



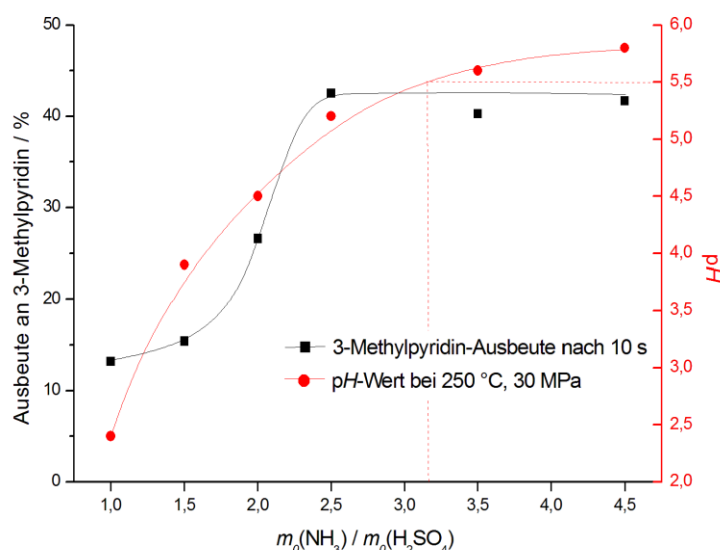
**Abbildung 4-13:** Einfluss der Art des Ammoniumsalzes auf die Ausbeute an Acetaldehyd bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acrolein-Lösung mit der vierfach stöchiometrischen Menge an Ammoniumsalz ( $44,4 \text{ mmol L}^{-1}$  Ammoniumsulfat;  $88,9 \text{ mmol L}^{-1}$  Ammoniumacetat, -hydrogensulfat und dihydrogenphosphat) bei 250 °C und 30 MPa.



**Abbildung 4-14:** Einfluss der Art des Ammoniumsalzes auf die Selektivität an Acetaldehyd bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acrolein-Lösung mit der vierfach stöchiometrischen Menge an Ammoniumsalz ( $44,4 \text{ mmol L}^{-1}$  Ammoniumsulfat;  $88,9 \text{ mmol L}^{-1}$  Ammoniumacetat, -hydrogensulfat) bei  $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $30 \text{ MPa}$ .

Eine weitere Begründung für die erhöhte Stabilität des Acroleins mit fallenden  $\text{pH}$ -Werten wäre die Konzentration der in Lösung vorliegenden Ammoniak-Ionen als reaktive Spezies. Diese korreliert mit der Protonenkonzentration, wobei der Anteil an reaktivem Ammoniak mit höherer Protonenkonzentration infolge der Protonierung sinkt. So lässt sich vermuten, dass im Falle vom Ammoniumacetat eine höhere Ammoniak-Konzentration vorliegt und dies zu einer schnellen Abreaktion des Acroleins durch Additionsreaktionen an der Vinyl- und/oder Carbonylgruppe führt. Hierbei nimmt auch die Reaktionsgeschwindigkeit zu den unerwünschten nicht erfassbaren Nebenprodukten zu, wodurch die Selektivität an 3-Methylpyridin vermindert wird.

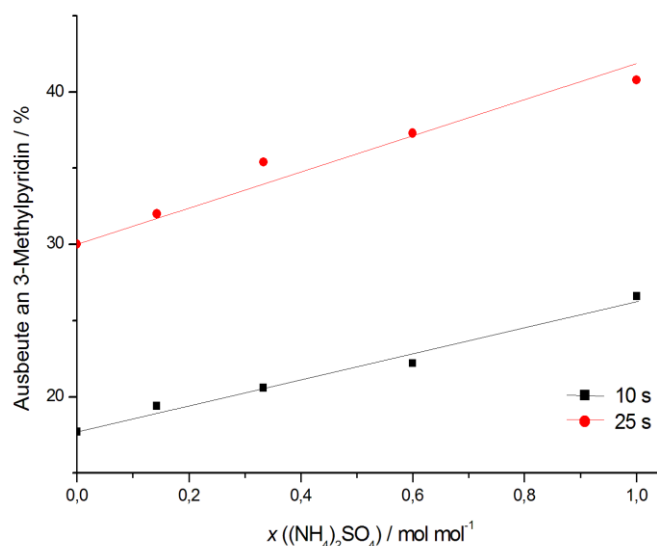
Zur genaueren Untersuchung des Einflusses des  $\text{pH}$ -Wertes wurden verschiedene Ammoniak/Schwefelsäure-Mischungen als Reaktionspartner bei der Umsetzung von Acrolein verwendet. So war die Berechnung des  $\text{pH}$ -Wertes unter Reaktionsbedingungen für das vorliegende wässrige System durch Lösen des Gleichungssystems (3-1) möglich (s. Kapitel 2.1.5.2). Abbildung 4-15 illustriert den Vergleich der 3-Methylpyridin-Ausbeute bei  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $30 \text{ MPa}$  und  $10 \text{ s}$  Verweilzeit mit den berechneten  $\text{pH}$ -Werten der unterschiedlichen wässrigen Ammoniak/Schwefelsäure-Mischungen bei gleichen Bedingungen.



**Abbildung 4-15:** Einfluss des pH-Wertes auf die Ausbeute an 3-Methylpyridin bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acrolein-Lösung mit unterschiedlichen Ammoniak/Schwefelsäure-Mischungen ( $88,9 \text{ mmol kg}^{-1}$  Ammoniak) bei 250 °C, 30 MPa und 10 s Verweilzeit. Die gestrichelte Linie stellt den Übergang vom sauren ins basische und umgekehrt bei gegebenen Reaktionsbedingungen dar.

Da Wasser bei 250 °C und 30 MPa einen  $\text{pK}_\text{W}$ -Wert von etwa 11 besitzt, erfolgt der Übergang vom sauren in den basischen Bereich bei einem pH-Wert von 5,5. So ist die wässrige Lösung einer Ammoniak/Schwefelsäure-Mischung mit einem Verhältnis der Anfangsmolalitäten von 3 : 1 noch sauer, während diese Lösung bei einem Verhältnis von 3,5 : 1 bereits basisch ist. Eine Ausbeute-Steigerung mit höherem Ammoniak-Anteil ist allein unter sauren Bedingungen zu beobachten, während mit steigenden Anteilen im basischen Bereich keine Erhöhung der Ausbeute ersichtlich ist. Die besten Ergebnisse werden unter leicht sauren Reaktionsbedingungen bei einem Ammoniak/Schwefelsäure-Verhältnis von 2,5 : 1 erzielt.

Bestätigt werden die höheren Ausbeuten von 3-Methylpyridin mit steigenden pH-Werten im sauren Bereich durch Versuche mit verschiedenen Mischungen aus Ammoniumsulfat und Ammoniumdihydrogenphosphat. In Abbildung 4-16 sind die erhaltenen Ausbeuten an 3-Methylpyridin in Abhängigkeit des Molenbruches von Ammoniumsulfat bei zwei verschiedenen Verweilzeiten für die Umsetzung einer wässrigen 0,25 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acrolein-Lösung bei 250 °C, 30 MPa und einer Gesamtammoniumionen-Konzentration von  $88,9 \text{ mmol L}^{-1}$  dargestellt. Während mit reinem Ammoniumdihydrogenphosphat die geringsten Ausbeuten erhalten werden, steigen die Ausbeuten kontinuierlich mit höherem Anteil an Sulfat-Anionen in der Salzmischung für beide Verweilzeiten.



**Abbildung 4-16:** Einfluss der Verweilzeit auf die Ausbeute an 3-Methylpyridin bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g<sup>-1</sup>) Acrolein-Lösung mit unterschiedlichen Salzmischungen aus Ammoniumdihydrogenphosphat und Ammoniumsulfat (88,9 mmol kg<sup>-1</sup> Ammoniumionen) bei 250 °C und 30 MPa.

#### 4.1.3.3. Einfluss verschiedener Zusätze

Elektrolyte können in wässrigen Medien durch pH-Wert-Verschiebung, komplexierende Effekte und den kinetischen Salzeffekt Einfluss auf die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen ausüben. Vom primären kinetischen Salzeffekt spricht man, wenn die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von der Ionenstärke der Lösung abhängt [Atk-1996, Log-1997]. Beobachtet wird dieser Effekt v.a. bei Reaktionen zwischen ionischen Spezies in einem Reaktionsmedium mit hoher Dielektrizitätskonstante wie z.B. Wasser. Für die Reaktion eines Ionenpaares A und B gilt:

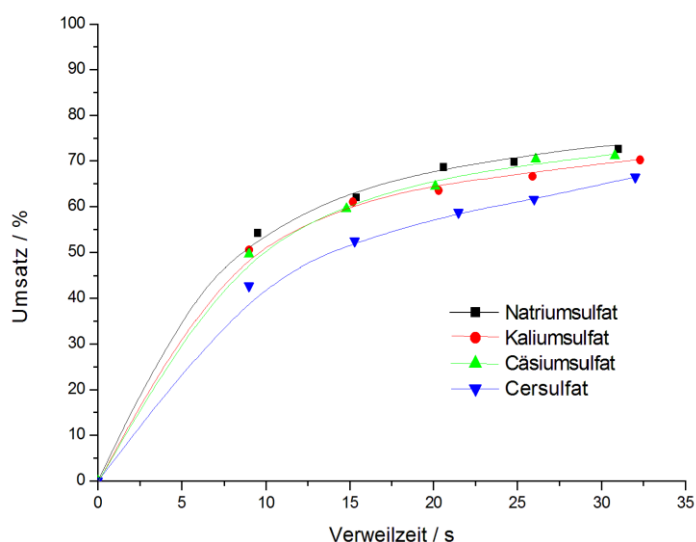
$$\ln k = \ln k_0 + A z_A z_B \sqrt{I} \quad (4-7)$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i \left( \frac{m_i}{m^0} \cdot z_i^2 \right) \quad (4-8)$$

- $k$  : Geschwindigkeitskonstante (Reaktionsordnung = 1) mit Elektrolytzusatz / s<sup>-1</sup>
- $k_0$  : Geschwindigkeitskonstante (Reaktionsordnung = 1) ohne Elektrolytzusatz / s<sup>-1</sup>
- $A$  : Konstante aus der *Debye-Hückel*-Theorie / –  
wobei  $A = f(\rho, T, \epsilon_r)$
- $I$  : Ionenstärke / –
- $m_i$  : Molalität der Komponente  $i$  / mol kg<sup>-1</sup>
- $m^0$  : Standard Molalität / mol kg<sup>-1</sup>
- $z_i$  : Ladungszahl der Komponente  $i$  / –

Aus Gleichung 4-8 ist ersichtlich, dass sich die Ionenstärken von Salzen gleicher Molalität einzig durch die Ladungen der jeweiligen Ionen unterscheiden können.

Um den Einfluss des primären kinetischen Salzeffektes zu untersuchen wurden einer wässrigen Reaktionsmischung aus 0,25 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acrolein und  $33,3 \text{ mmol L}^{-1}$  Ammoniumsulfat verschiedene Alkalisulfat-Salze zugegeben. Die Konzentration der Zusätze wurde so gewählt, dass sich die gleichen Ionenstärken in den Lösungen einstellten. In Abbildung 4-17 sind die Umsätze an Acrolein bei der Umsetzung mit den jeweiligen Salz-Mischungen bei  $250^\circ\text{C}$  und 30 MPa dargestellt. Trotz gleicher Ionenstärken der wässrigen Lösungen von  $I = 0,1332$  und gleicher Konzentrationen an Ammonium-Ionen werden unterschiedliche Umsätze an Acrolein erhalten. Vor allem durch Zusatz von Cer(IV)-Sulfat finden deutlich geringere Umsätze statt. So ist zu vermuten, dass die sich einstellenden unterschiedlichen  $\text{pH}$ -Werte unter Reaktionsbedingungen durch die verschiedenen Zusätze einen erheblichen Einfluss auf den Umsatz haben und die direkte Untersuchung des primären kinetischen Salzeffekts somit nicht möglich ist. Hierbei werden ähnlich den Ergebnissen in Kapitel 4.1.3.2 geringere Umsätze durch kleinere  $\text{pH}$ -Werte der Reaktionslösungen erhalten (vgl. Tabelle 4-7).



**Abbildung 4-17:** Einfluss verschiedener anorganischer Zusätze ( $11,1 \text{ mmol L}^{-1}$  Natrium-, Kalium- und Cäsiumsulfat;  $2,8 \text{ mmol L}^{-1}$  Cersulfat) auf den Umsatz bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acrolein-Lösung mit der dreifach stöchiometrischen Menge an Ammoniumsulfat ( $33,3 \text{ mmol L}^{-1}$ ) bei  $250^\circ\text{C}$  und 30 MPa.



**Tabelle 4-7:** Auflistung der  $pH$ -Werte der verwendeten wässrigen Lösungen mit  $33,3 \text{ mmol L}^{-1}$  Ammoniumsulfat und  $11,1 \text{ mmol L}^{-1}$  Alkalisulfat-Salz bzw.  $2,8 \text{ mmol L}^{-1}$  Cersulfat bei  $STP$ . Die Änderung des  $pH$ -Wertes durch Acrolein-Zugabe wird vernachlässigt.

Zusatz	$pH$ -Wert bei $STP$
Natriumsulfat	5,4
Kaliumsulfat	5,3
Cäsiumsulfat	5,4
Cersulfat	2,6

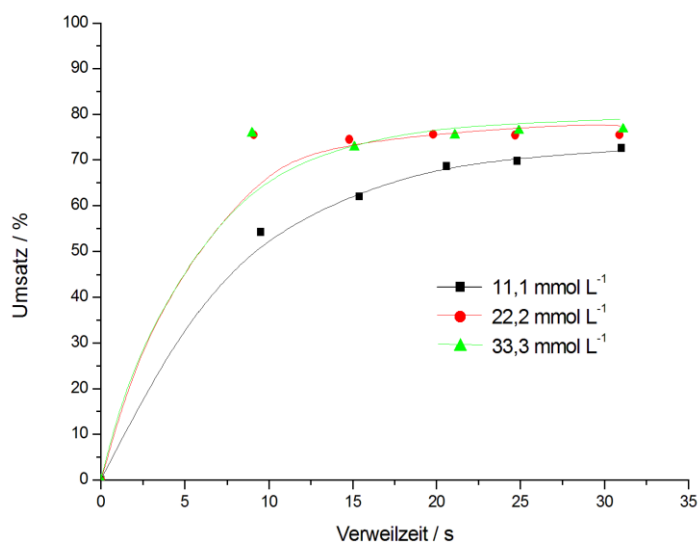
Hingegen besagt der sekundäre kinetische Salzeffekt, dass die Elektrolytkonzentration die Lage chemischer Gleichgewichte (z.B. Säure-Base-Dissoziation) beeinflusst [Bel-1941]. Hierbei führt die Erhöhung der Ionenstärke zu einer höheren Eigendissoziation des Wassers infolge einer Steigerung der Aktivitätskoeffizienten der in Wasser gelösten Ionen [Hom-1975, Pen-1988]. Dadurch kann die Gleichgewichtseinstellung protonenkatalysierter Reaktionen durch Elektrolyt-Zugabe und somit Erhöhung der effektiven Protonenkonzentration schneller erfolgen.

Um den Einfluss des sekundären kinetischen Salzeffektes zu untersuchen, wurden einer wässrigen Reaktionsmischung aus  $0,25 \text{ \% (g g}^{-1}\text{)}$  Acrolein und  $33,3 \text{ mmol L}^{-1}$  Ammoniumsulfat das Salz Natriumsulfat in verschiedenen Konzentrationen zugegeben. Die Konzentration des Additivs sowie die daraus berechnete Ionenstärke der wässrigen Lösung wird in Tabelle 4-8 aufgelistet.

**Tabelle 4-8:** Auflistung der Ionenstärken der verwendeten wässrigen Lösungen mit  $33,3 \text{ mmol L}^{-1}$  Ammoniumsulfat und Zusatz von Natriumsulfat in verschiedenen Konzentrationen bei  $STP$ . Die Änderung des  $pH$ -Wertes durch Acrolein-Zugabe wird vernachlässigt.

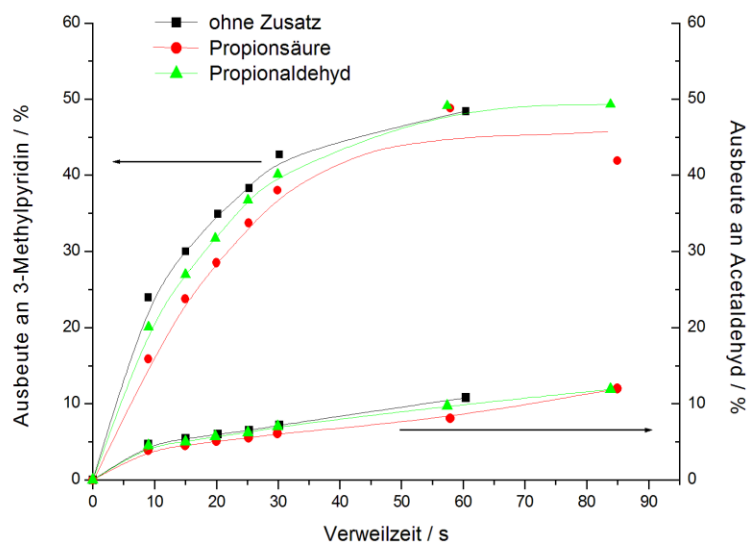
$c(\text{Na}_2\text{SO}_4) /$ $\text{mmol L}^{-1}$	$I$
11,1	0,1332
22,2	0,1665
33,3	0,1998

In Abbildung 4-18 werden die erhaltenen Umsätze an Acrolein bei der Umsetzung in wässrigen Lösungen verschiedener Ionenstärken ( $250 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $30 \text{ MPa}$ ) illustriert. Eine deutliche Umsatz-Steigerung erfolgt durch Zusatz von  $22,2 \text{ mmol L}^{-1}$  ( $I = 0,1665$ ) Natriumsulfat im Vergleich zu der geringeren Konzentration des zugegebenen Natriumsulfats. Allerdings kann die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit nicht allein auf den sekundären kinetischen Salzeffekt zurückgeführt werden, da eine erhöhte Konzentration an Natriumsulfat wiederum eine  $pH$ -Wert-Verschiebung ins basische und somit höhere Umsätze zur Folge hat [Ott-2005].



**Abbildung 4-18:** Einfluss der zugesetzten Menge an Natriumsulfat auf den Umsatz bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g<sup>-1</sup>) Acrolein-Lösung mit der dreifach stöchiometrischen Menge an Ammoniumsulfat (33,3 mmol L<sup>-1</sup>) bei 250 °C und 30 MPa.

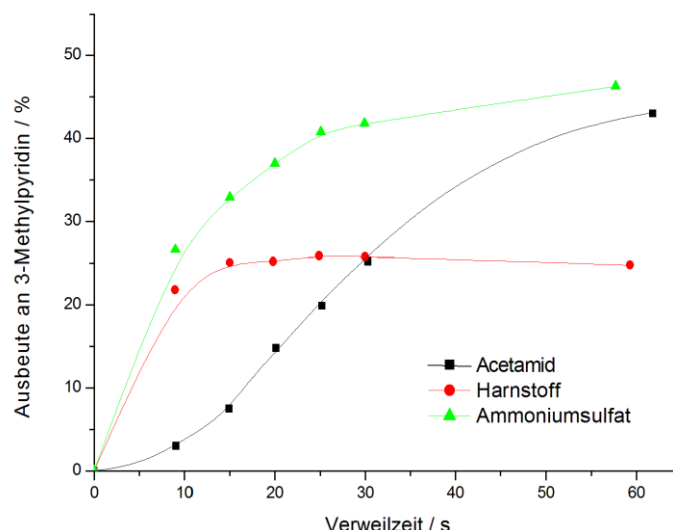
Zur Untersuchung der in der Literatur beschriebenen positiven Eigenschaften von organischen Zusätzen wie Propionsäure oder Propionaldehyd wurden diese in Kombination mit der vierfach stöchiometrischen Menge an Ammoniumsulfat zur Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g<sup>-1</sup>) Acrolein-Lösung bei 225 °C und 30 MPa eingesetzt (s. Abbildung 4-19). So wurde Propionsäure als Lösungsmittel bei der Umsetzung von Acrolein mit Ammoniumacetat bei milden Bedingungen ( $T = 15 - 150$  °C; Umgebungsdruck) verwendet, wobei eine maximale Ausbeute an 3-Methylpyridin von 33 % nach 30 s Verweilzeit erhalten wurde (s. Kapitel 2.4.3) [Nic-1971]. Desweiteren konnten hohe Ausbeuten von 91 % durch katalytische Umsetzung von Acrolein und Propionaldehyd mit Ammoniak in der Gasphase bei 400 °C erhalten werden [Höl-1988]. Bei den vorliegenden Versuchen konnte eine ausbeutesteigernde Wirkung dieser Zusätze weder für das Wertprodukt 3-Methylpyridin noch dem Nebenprodukt Acetaldehyd beobachtet werden. Hingegen sank die Ausbeute an 3-Methylpyridin vor allem durch Zugabe von Propionsäure. Dies kann wiederum als *pH*-Effekt gedeutet werden, da neben der Ausbeute an 3-Methylpyridin auch der Umsatz an Acrolein im Vergleich zur reinen Salzlösung um 5 - 10 % für jede gemessene Verweilzeit sinkt. Da Propionaldehyd bei der literaturbekannten Reaktion in der Gasphase als Edukt eingesetzt wurde, ist zu vermuten, dass unter den vorliegenden Bedingungen in der wässrigen Phase kein Umsatz der ungesättigten Carbonylverbindung zum Pyridin-Derivat stattfindet.



**Abbildung 4-19:** Einfluss verschiedener organischer Zusätze ( $44,4 \text{ mmol L}^{-1}$ ) auf die Ausbeuten von 3-Methylpyridin und Acetaldehyd bei der Umsetzung einer wässrigen  $0,25 \text{ } (\text{g g}^{-1})$  Acrolein-Lösung mit der vierfach stöchiometrischen Menge an Ammoniumsulfat ( $44,4 \text{ mmol L}^{-1}$ ) bei  $225 \text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $30 \text{ MPa}$ .

#### 4.1.3.4. Einfluss verschiedener Ammoniak-Quellen

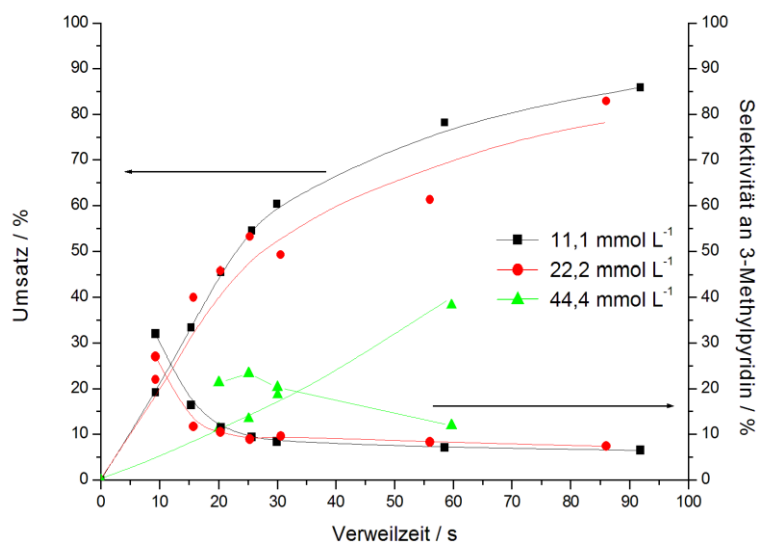
In Abbildung 4-20 werden die Ausbeuten an 3-Methylpyridin durch Umsetzung einer wässrigen  $0,25 \text{ } (\text{g g}^{-1})$  Acrolein-Lösung mit der vierfachen stöchiometrischen Menge an Acetamid und Harnstoff bei  $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$  und  $30 \text{ MPa}$  dargestellt. Zum besseren Vergleich werden zusätzlich die Ausbeuten mit Ammoniumsulfat beispielhaft für Ammoniumsalze bei gleichen Bedingungen aufgeführt. Durch Einsatz der beiden alternativen Ammoniak-Quellen können vor allem bei kurzen Verweilzeiten die erhaltenen Ausbeuten mit Ammoniumsulfat nicht erreicht werden. Im Falle des Harnstoffs wird die maximale Ausbeute von knapp  $25 \text{ mol-}\%$  bereits nach  $15 \text{ s}$  erreicht. Dies lässt sich auf den sehr schnellen Umsatz an Acrolein zurückführen, der bereits bei der kürzesten Verweilzeit von  $10 \text{ s}$  vollständig ist. Ähnlich dem kinetischen Verhalten bei der Umsetzung mit den oben gezeigten neutralen und schwach basischen Salzen führt die schnelle Abreaktion des Eduktes zu einem Selektivitätsverlust und somit geringeren Ausbeuten an Wertprodukt. Im Falle des Acetamids ist ein untypischer sigmoidaler Verlauf der Ausbeute-Verweilzeit-Kurve zu beobachten. Während beim Harnstoff die Freisetzung des Ammoniaks in wässriger Lösung sehr schnell verläuft, erfolgt die Generierung des Ammoniaks durch Hydrolyse des Acetamids über eine langsamere Gleichgewichtsreaktion. So erfolgt eine „portionsweise“ Zugabe des Ammoniaks in das wässrige System, welches zunächst steigende Ausbeuten zur Folge hat. Nach Einstellung des Gleichgewichts kommt es zu einer Stagnation der Ausbeute. Auf das Reaktionsverhalten von Acetamid in SCW wird in Kapitel 4.2.3 näher eingegangen.



**Abbildung 4-20:** Einfluss verschiedener Ammoniak-Quellen auf die Ausbeute 3-Methylpyridin bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acrolein-Lösung mit der vierfach stöchiometrischen Menge der Ammoniak-Quelle ( $44,4 \text{ mmol L}^{-1}$  Ammoniumsulfat und Harnstoff;  $88,9 \text{ mmol L}^{-1}$  Acetamid) bei  $250^\circ\text{C}$  und 30 MPa.

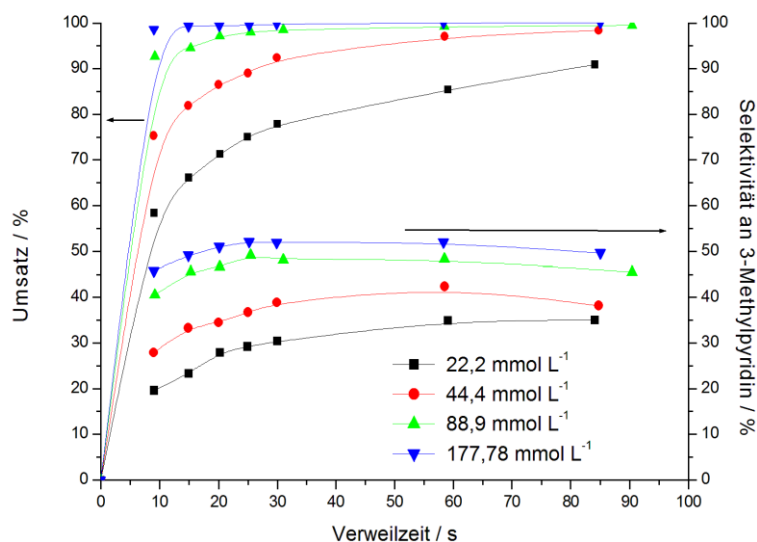
#### 4.1.3.5. Einfluss von Edukt- und Ammoniumsalz-Konzentration

Zur Untersuchung des Einflusses der Edukt-Konzentration auf das Umsatzverhalten wurde eine niedrige Temperatur von  $125^\circ\text{C}$  sowie Ammoniumsulfat als sauer reagierendes Salz als Reaktionspartner gewählt, um geringe Umsätze zu erreichen und somit den Einfluss der Konzentration über den gesamten Verweilzeit-Bereich zu beobachten. Die Umsetzung einer wässrigen  $44,4 \text{ mmol L}^{-1}$  Acrolein-Lösung liefert geringere Umsätze im Vergleich zu den niedriger konzentrierten Lösungen (s. Abbildung 4-21). Diese unterscheiden sich nur gering im Umsatzverhalten. Zurückzuführen ist dies auf den stöchiometrischen Überschuss des Reaktionspartners Ammoniumsulfat, der umso höher ist, je kleiner die Konzentration des Eduktes ist. So ist ab einem achtfachen stöchiometrischen Überschuss bei  $22,2 \text{ mmol L}^{-1}$  Acrolein-Lösung ein so starker Überschuss an Salz vorhanden, dass eine weitere Abnahme der Acrolein-Konzentration nur zu sehr geringen Umsatz-Steigerungen führt. Versuche zur Variation der Ammoniumacetat-Konzentration bestätigen diese Annahme (s. Abbildung 4-22). Hingegen werden höhere Selektivitäten mit der höchsten Acrolein-Konzentration erreicht. Es zeigt sich, dass steigende Umsätze zu Selektivitätsverlusten führen, wobei diese vermutlich bei der vorliegenden niedrigen Temperatur den schnelleren Parallelreaktionen (Amin-Additionen) geschuldet sind.



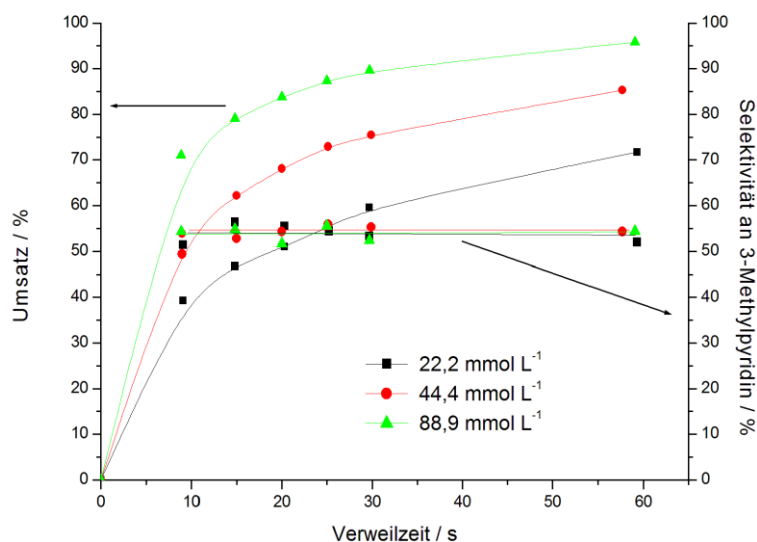
**Abbildung 4-21:** Einfluss der Acrolein-Konzentration auf das Umsatz- sowie das Selektivitätsverhalten bzgl. 3-Methylpyridin bei der Umsetzung einer wässrigen Acrolein-Lösung mit  $44,4 \text{ mmol L}^{-1}$  Ammoniumsulfat bei  $125^\circ\text{C}$  und  $30 \text{ MPa}$ .

Der Einfluss der Ammoniumacetat-Konzentration auf die Reaktion von Acrolein zu 3-Methylpyridin bei  $225^\circ\text{C}$  und  $30 \text{ MPa}$  ist in Abbildung 4-22 dargestellt. Die Variation des Ammoniumsalzes erfolgte vom stöchiometrischen ( $22,2 \text{ mmol L}^{-1}$ ) bis zu einem achtfach stöchiometrischen ( $177,78 \text{ mmol L}^{-1}$ ) Verhältnis. Höhere Konzentrationen an Ammoniumacetat führen zu höheren Umsätzen sowie Selektivitäten. Die Differenz dieser kinetischen Parameter ist allerdings zwischen den beiden höchsten Konzentrationen am geringsten, was auf ein „Sättigungsverhalten“ deutet. Eine maximale Selektivität von  $50 \text{ mol-\%}$  wird mit der achtfach stöchiometrischen Menge an Salz nach  $25 \text{ s}$  erreicht, wobei die Selektivitätskurven mit steigenden Verweilzeiten aufgrund der Stabilität des Wertproduktes nicht abfallen. Im Gegensatz zu dem in Abbildung 4-21 dargestellten Verhalten bei  $125^\circ\text{C}$  führen stärkere Überschüsse an Ammoniumsalz und somit höhere Umsätze nicht zu geringeren Selektivitäten, da bei  $225^\circ\text{C}$  die Reaktion zum Hauptprodukt bevorzugt abläuft.



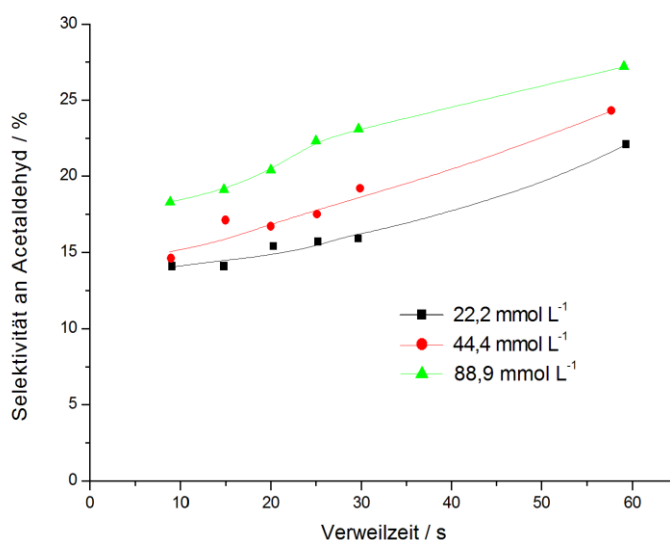
**Abbildung 4-22:** Einfluss der Ammoniumacetat-Konzentration auf das Umsatz- sowie das Selektivitätsverhalten bzgl. 3-Methylpyridin bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acrolein-Lösung ( $44,4 \text{ mmol L}^{-1}$ ) bei  $225^\circ\text{C}$  und 30 MPa.

Die Ergebnisse für die Ammoniumsulfat-Konzentrationsvariation bei der Umsetzung von Acrolein sind in Abbildung 4-23 dargestellt. Vergleicht man diese mit den Ergebnissen der Umsetzung mit verschiedenen Ammoniumacetat-Konzentrationen (s. Abbildung 4-22) fällt auf, dass sich das Umsatzverhalten in Abhängigkeit der Salz-Konzentration ähnlich verhält, das Selektivitätsverhalten hingegen unterschiedlich ist. Hierbei hat eine Änderung der Konzentration keinen Einfluss auf die Selektivität bzgl. 3-Methylpyridin, wobei für alle Konzentrationen und Verweilzeiten Selektivitäten von 50 - 55 mol-% erreicht werden. Diese liegen noch über den maximal erreichten Selektivitäten bei Verwendung von Ammoniumacetat.



**Abbildung 4-23:** Einfluss der Ammoniumsulfat-Konzentration auf das Umsatz- sowie das Selektivitätsverhalten bzgl. 3-Methylpyridin bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acrolein-Lösung ( $44,4 \text{ mmol L}^{-1}$ ) bei  $250^\circ\text{C}$  und  $30 \text{ MPa}$ .

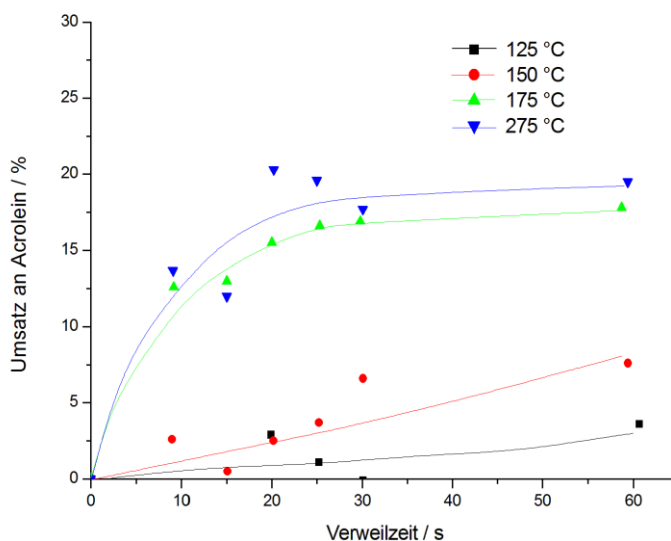
Hingegen werden mit steigenden Konzentrationen an Ammoniumsulfat leicht höhere Selektivitäten des Nebenproduktes Acetaldehyd erhalten (s. Abbildung 4-24). Allerdings sind die Unterschiede zumindest bei der verwendeten Reaktionstemperatur zu gering, als das man einen erheblichen Einfluss der Salz-Konzentration auf die Reaktion von Acrolein zu den ungesättigten Aldehyden behaupten könnte.



**Abbildung 4-24:** Einfluss der Ammoniumsulfat-Konzentration auf das Selektivitätsverhalten bzgl. Acetaldehyd bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acrolein-Lösung ( $44,4 \text{ mmol L}^{-1}$ ) bei  $250^\circ\text{C}$  und  $30 \text{ MPa}$ .

#### 4.1.3.6. Stabilitätsmessungen

Die Untersuchungen zur Stabilität des Eduktes Acrolein bei verschiedenen Temperaturen und 30 MPa erfolgten in verdünnter wässriger Lösung mit einer Acrolein-Konzentration von 0,25 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) (s. Abbildung 4-25). Diese Konzentration entspricht dem Gehalt an Acrolein bei den vorangegangenen kinetischen Untersuchungen zur Herstellung von 3-Methylpyridin. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass in reiner wässriger Lösung bereits ab einer Temperatur von 175 °C Umsätze von 15 - 20 % im gemessenen Verweilzeit-Bereich erhalten werden. Eine weitere Erhöhung der Temperatur um 100 °C auf 275 °C erhöht den Umsatz nicht wesentlich. Als Hauptprodukte werden Acet- und Formaldehyd mit einer Gesamt-Selektivität von 40 - 60 mol-% bei 275 °C gebildet. Als weitere Reaktionen kommen zudem Dimerisierungs- und Oligomerisierungs-Reaktionen des Acroleins in Frage (s. Kapitel 2.3.3).

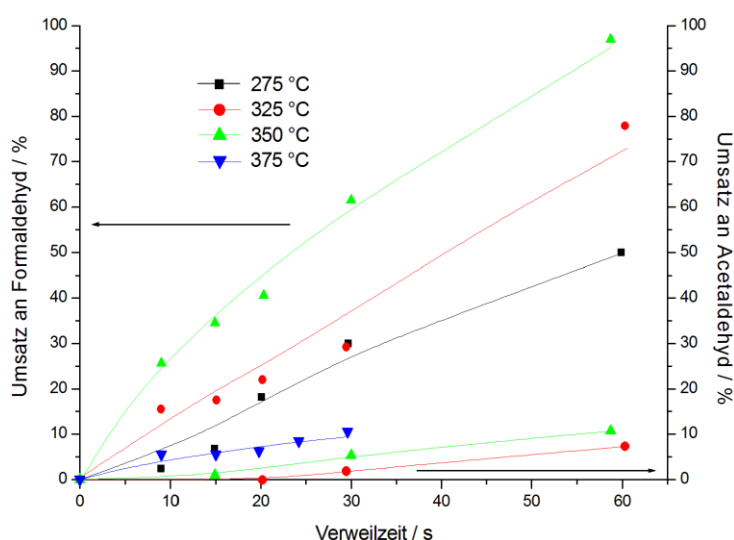


**Abbildung 4-25:** Einfluss der Temperatur auf den Umsatz einer wässrigen 0,25 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acrolein-Lösung bei 30 MPa.

Hingegen erfolgten die Stabilitäts-Untersuchungen der Nebenprodukte Acetaldehyd und Formaldehyd in salzhaltiger wässriger Lösung unter Verwendung von Ammoniumacetat und Ammoniumsulfat. In Abbildung 4-26 sind die Umsätze der verdünnten Aldehyd-Lösungen bei verschiedenen Temperaturen und 30 MPa in Anwesenheit von Ammoniumsulfat dargestellt. Während Acetaldehyd im gemessenen Temperaturbereich als relativ stabil bezeichnet werden kann, können bereits ab 275 °C hohe Umsätze an Formaldehyd beobachtet werden. Bei 350 °C und 60 s ist der Umsatz nahezu quantitativ. Als Hauptprodukte der Umsetzung von Formaldehyd werden nach qualitativer Auswertung der Gasphase  $\text{CO}_2$  und Methan identifiziert, wobei zusätzlich noch CO entsteht. Als weitere nicht identifizierte Produkte kommen Wasserstoff,

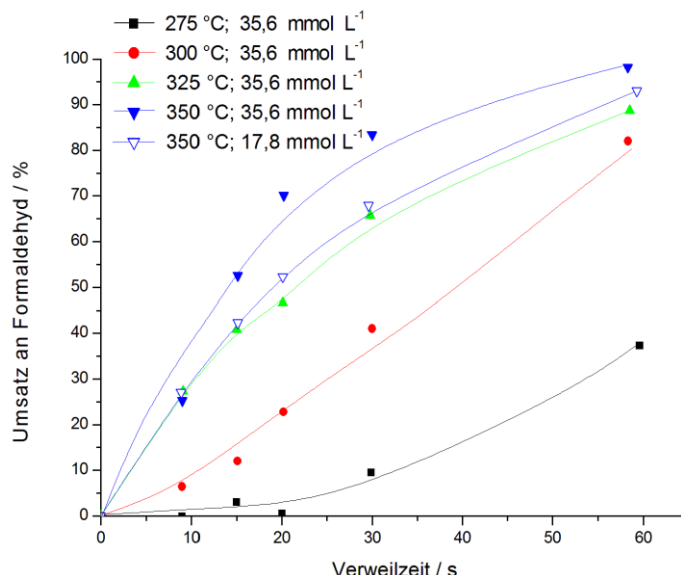


Methanol sowie geringe Mengen an Ameisensäure in Frage (s. Kapitel 2.2.1). Die Bildung von Methan könnte durch Reduktion von *in-situ* gebildetem Methanol mit Wasserstoff erfolgen. Im Vergleich zu den Untersuchungen in der reinen wässrigen Phase werden höhere Produkt-Verhältnisse von CO<sub>2</sub> zu CO erhalten. Darüber hinaus liegen die erreichten Umsätze in der Größenordnung der in der Literatur angegebenen Werte (vgl. Abbildung 2-12). So kann kein signifikanter Einfluss des Ammoniumsalzes auf den Abbau der Aldehyde in SCW festgestellt werden.



**Abbildung 4-26:** Einfluss der Temperatur auf den Umsatz einer wässrigen 35,6 mmol L<sup>-1</sup> Aldehyd-Lösung ((0,16 % (g g<sup>-1</sup>) Acetaldehyd bzw. 0,11 % (g g<sup>-1</sup>) Formaldehyd)) mit 44,4 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumsulfat bei 30 MPa.

Das Abbau-Verhalten von Formaldehyd in wässrigen Ammoniumacetat-Lösungen und nahkritischen Bedingungen des Wassers ist in Abbildung 4-27 dargestellt. Während bei 275 °C und der längsten gemessenen Verweilzeit von 60 s ein Umsatz von 35 mol-% erhalten wird, beträgt dieser bei 350 °C und der gleichen Verweilzeit etwa 95 mol-%. Das Umsatz-Verhalten ist ähnlich dem in wässrigen Ammoniumsulfat-Lösungen (s. Abbildung 4-26), woraus geschlossen werden kann, dass der pH-Wert keinen großen Einfluss auf die Zersetzungsreaktionen besitzt. Zudem sind die Umsätze der stärker konzentrierten Lösung bei 350 °C vergleichsweise höher. Dies lässt sich auf die höhere Wahrscheinlichkeit der intermolekularen *Canizzaro*-Reaktion unter Bildung von Methanol und Ameisensäure bei höheren Konzentrationen zurückführen.



**Abbildung 4-27:** Einfluss der Temperatur auf den Umsatz einer wässrigen Formaldehyd-Lösung (35,6 mmol L<sup>-1</sup> und 17,8 mmol L<sup>-1</sup>) mit 88,9 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumacetat bei 30 MPa.

Hinsichtlich der Produktstabilität des Wertproduktes 3-Methylpyridin wurden sowohl Versuche im Edelstahl-*BSTR* als auch im Strömungsrohr durchgeführt. Bei dem diskontinuierlichen Versuch im Batch-Reaktor wurde eine wässrige 1 % (g g<sup>-1</sup>) 3-Methylpyridin-Lösung in Gegenwart von 5 mmol L<sup>-1</sup> Zinksulfat bei 360 °C, 18 MPa und 30 min Verweilzeit umgesetzt. Die Stabilitätsuntersuchung im Strömungsrohr erfolgte hingegen mit einer 0,08 % (g g<sup>-1</sup>) 3-Methylpyridin-Lösung in Gegenwart von 44,4 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumsulfat bei 360 °C, 30 MPa und in einem Verweilzeit-Bereich von 80 bis 240 s. In beiden Versuchen konnte keine Umsetzung von 3-Methylpyridin bzw. die Stabilität des Wertproduktes über den gesamten Messbereich festgestellt werden.

#### 4.1.3.7. Aufarbeitung der Reaktionslösung

Die Aufarbeitung der Reaktionslösung diente zur Trennung des Wertproduktes 3-Methylpyridin aus der wässrigen Phase. Hierbei wurde die Extraktion als Trennmethode eingesetzt und der Verteilungskoeffizient  $K$  nach folgender Gleichung 4-9 bestimmt:

$$K = \frac{c_{org}(3-Methylpyridin)}{c_{H_2O}(3-Methylpyridin)} \quad (4-9)$$

Als Extraktionsmittel kamen 2-Ethylhexansäure (EHS), Toluol und Biphenyl zum Einsatz, wobei sowohl wässrige Lösungen aus der Reaktion als auch selber angesetzte wässrige

3-Methylpyridin-Lösungen als Extraktionsgut untersucht wurden. In einem 1 L-Mixer wurden 200 - 300 g Extraktionsmittel sowie etwa die gleiche Menge der zu trennenden wässrigen Lösung bekannter Zusammensetzung bei 60 °C über 2 Stunden gerührt und nach erfolgter Phasentrennung abgewogen und analysiert. In Tabelle 4-9 sind die Ergebnisse der Versuche zur Extraktion von 3-Methylpyridin mit verschiedenen Extraktionsmitteln aufgelistet.

**Tabelle 4-9:** Übersicht der Ergebnisse zur Extraktion von wässrigen 3-methylpyridinhaltigen Lösungen.

Probe	Extraktionsmittel	$m_0$ (MPy) / mg	$m_{H_2O}$ (MPy) / mg	$m_{org}$ (MPy) / mg	TRC / %	$K$
Reaktor	EHS	117,8	77,8	26,6	89	0,3
MPy	EHS	36,5	15,9	12,5	78	0,8
Reaktor	Toluol	87,1	68,7	13,9	95	0,2
MPy	Toluol	27,1	1,6	26,4	103	10
MPy	Biphenyl	31,4	2,5	25,8	90	9,6

Beste Resultate bzw. hohe Verteilungskoeffizienten werden mit Toluol und Biphenyl als Extraktionsmittel erreicht. Allerdings sind die Verteilungskoeffizienten der Extraktion eigens angesetzter 3-Methylpyridin-Lösungen deutlich höher als die der Reaktor-Lösungen. Der Grund ist der leicht saure pH-Wert dieser Lösungen aufgrund der Umsetzung mit Ammoniumsulfat. Dies bewirkt eine Protonierung der Pyridin-Basen und somit eine höhere Affinität zu dem polarerem Agens Wasser. Bei der Extraktion mit der organischen Säure EHS erfolgt die Protonierung sowohl bei der Reaktor- als auch mit der „künstlichen“ Lösung, so dass beide erhaltenen  $K$ -Werte gering sind. So muss zum Erreichen effizienter Trennleistungen eine pH-Wert-Einstellung der wässrigen Reaktor-Lösung erfolgen.

#### 4.1.4. Glycerol zu 3-Methylpyridin

Zur Durchführung der Versuche ausgehend von Glycerol wird dieses in einem ersten Reaktionsschritt unter nah- und überkritischen Bedingungen des Wassers mit Hilfe verschiedener Zusätze dehydratisiert und 3-Methylpyridin in einem zweiten Reaktionsschritt hergestellt. Die Zugabe des Ammoniumsalzes erfolgt durch kontinuierliche Dosierung zwischen beiden Reaktionsschritten (s. Abbildung 3-7). Durch diese Reaktionsführung ist eine Variation des Betriebsdruckes zwischen beiden Reaktoren nicht möglich. Als Ausgangspunkt der Messungen werden literaturbekannte Daten der Dehydratisierungsreaktion (s. Kapitel 2.2.1), Erkenntnisse der Voruntersuchungen (s. Kapitel 4.1.2) sowie die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen der Umsetzung von Acrolein zu 3-Methylpyridin herangezogen (s. Kapitel 4.1.3).

---

Als Edukt-Lösungen werden eine wässrige 1 % (g g<sup>-1</sup>) Glycerol-Lösung mit katalytischen Mengen an einem Zinksalz sowie eine wässrige Ammoniumsalz-Lösung eingesetzt und die Reaktionen durch Variation folgender Prozessparameter untersucht:

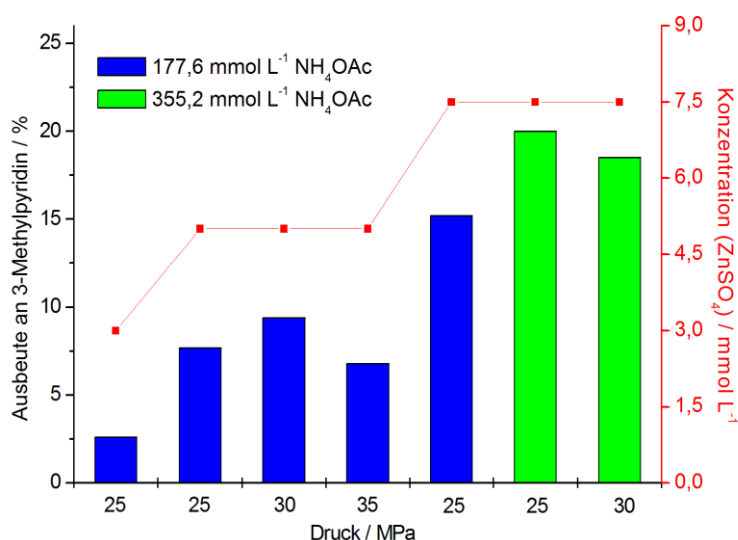
- Temperatur (Reaktor 1) 360 - 385 °C
- Temperatur (Reaktor 2) 225 °C, 250 °C
- Druck 25 - 35 MPa
- Verweilzeit (Reaktor 1) 30 - 110 s
- Verweilzeit (Reaktor 2) 25 - 50 s
- Zinksalze: Zinksulfat, Zinknitrat
- Zinksalz-Konzentration 3 - 7,5 mmol L<sup>-1</sup>
- Ammoniumsalze Ammoniumacetat, Ammoniumsulfat
- Ammoniumsalz-Konzentration 88,8 - 355,2 mmol L<sup>-1</sup>

Die zudosierte Menge an Ammoniumsalz-Lösung entspricht der Hälfte des Volumenflusses der Ausgangslösung von Reaktor 1. Hierbei wird die Konzentration dieser Lösung so gewählt, dass die Ammoniumionen in einem vier- bzw. achtfachen stöchiometrischen Verhältnis zu Acrolein vorliegen, mit der Annahme, dass Acrolein mit einer Ausbeute von etwa 40 mol-% aus Glycerol gewonnen wird.

Es stellte sich heraus, dass höhere Ausbeuten an 3-Methylpyridin vor allem durch höhere Umsätze an Glycerol erhalten wurden. Vergleichsweise konnten allerdings die literaturbekannten Ergebnisse von *Ott* zur Dehydratisierung von Glycerol mit Zinksulfat in SCW nicht erreicht werden. So wurde bei 360 °C, 25 MPa, 60 s Verweilzeit und mit Zugabe von 3 mmol L<sup>-1</sup> Zinksulfat ein Umsatz von 14 mol-% erhalten, wohingegen *Ott* bei gleichen Bedingungen einen Umsatz von etwa 60 mol-% erhielt. Eine Begründung könnte in dem nicht isothermen Verhalten des verwendeten Reaktors liegen. Im Gegensatz zu den kinetischen Untersuchungen zur Umsetzung von Acrolein war es aufgrund der hohen Reaktionstemperatur in Kombination mit den langen Verweilzeiten und somit langsamen Volumenflüssen nicht möglich, die Reaktionstemperatur bereits am Mischpunkt des Reaktors einzustellen. Die wässrige Glycerol-Lösung wurde lediglich auf 200 °C vorgeheizt, so dass sich ein Temperaturprofil im Reaktor gebildet haben muss. Simulationen von *Ott* zur Darstellung dieses Profils ergaben allerdings, dass diese „Einfahrzone“ bei geringen Volumenflüssen gering sein müsste [Ott-2005]. Durch weitere Temperaturerhöhung bis 385 °C und höhere Verweilzeiten bis 110 s konnte der Umsatz bis maximal 42 mol-% erhöht werden. Ein erheblich stärkerer Einfluss auf den Umsatz wurde

hingegen durch eine Erhöhung der Zinksulfat-Konzentration beobachtet. Aufgrund der drastisch abnehmenden Löslichkeit des Katalysators am kritischen Punkt wurden somit die überwiegenden Versuche bei 360 °C und einer Verweilzeit von 110 s im ersten Reaktor durchgeführt.

In Abbildung 4-28 ist die Ausbeute an 3-Methylpyridin bei der Herstellung aus einer wässrigen 1 % (g g<sup>-1</sup>) Glycerol-Lösung bei verschiedenen Drücken, Zinksulfat-Konzentrationen sowie Ammoniumacetat-Konzentrationen dargestellt. Die stärksten Ausbeute-Steigerungen werden durch Erhöhung der Konzentration des Dehydratisierungs-Katalysators Zinksulfat erreicht. Auch werden höhere Ausbeuten durch stärkere Überschüsse des Ammoniumsalzes erhalten. So kann durch Erhöhung der Ammoniumacetat-Konzentration vom theoretisch vierfachen (177,6 mmol L<sup>-1</sup>) zum achtfachen stöchiometrischen Überschuss (355,2 mmol L<sup>-1</sup>) eine Ausbeute-Steigerung von 15 mol-% auf 20 mol-% erreicht werden. Dieser Wert entspricht ungefähr der maximal erreichbaren Ausbeute durch Kombination der Ergebnisse von Ott bzgl. der Reaktion von Glycerol zum Acrolein (s. Kapitel 2.2.1) und eigenen Messungen zur Herstellung von 3-Methylpyridin aus Acrolein (s. Kapitel 4.1.3). Entgegen den Beobachtungen von Ott führen höhere Katalysator-Konzentrationen sowie höhere Verweilzeiten scheinbar nicht zu fallenden Selektivitäten zu Acrolein [Ott-2006]. Ein Einfluss des Druckes auf die erhaltenen Mengen an Produkt kann nicht festgestellt werden.



**Abbildung 4-28:** Einfluss der Ammoniumacetat-Konzentration, der Zinksulfat-Konzentration sowie des Druckes auf die Ausbeute an 3-Methylpyridin bei der zweistufigen Umsetzung einer 1 % (g g<sup>-1</sup>) Glycerol-Lösung bei 360 °C (Reaktor 1) und 225 °C (Reaktor 2) sowie 110 s (Reaktor 1) und 50 s (Reaktor 2) Verweilzeit.

---

Verwendet man Ammoniumsulfat statt Ammoniumacetat als Ammoniak-Quelle werden geringere Mengen an 3-Methylpyridin erhalten. So wurde eine Ausbeute von 9 mol-% bei Reaktortemperaturen von 360 °C und 225 °C, Verweilzeiten von 110 s und 50 s, einem Betriebsdruck von 25 MPa sowie vierfachem stöchiometrischen Überschuss an Ammoniumsulfat erhalten, wohingegen bei gleichen Bedingungen eine Ausbeute von 15 mol-% mit Ammoniumacetat erreicht wurde (s. Abbildung 4-28). Eine Erhöhung der Temperatur des zweiten Reaktors auf 250 °C brachte eine Ausbeute von 12 mol-%. Die Verwendung von Zinknitrat als Katalysator der Dehydratisierung verschlechterte den Umsatz an Glycerol drastisch. Dieser sank bei der Dehydratisierung einer wässrigen 1 % (g g<sup>-1</sup>) Glycerol-Lösung bei 360 °C, 25 MPa und 110 s Verweilzeit von 87 auf 47 mol-% im Vergleich zu der Umsetzung mit Zinksulfat bei gleichen Bedingungen und gleichen Konzentrationen des Salzes (7,5 mmol L<sup>-1</sup>).

Die Verwendung von Ammoniumsalzen in heißem Hochdruckwasser führt bei der Cyclisierungs-Reaktion von Acrolein zu hohen Ausbeuten an 3-Methylpyridin. Die maximal erhaltene Ausbeute an 3-Methylpyridin beträgt 48 mol-% bei 225 °C, 30 MPa, 25 s Verweilzeit und Zugabe von Ammoniumacetat bei nahezu vollständigem Acrolein-Umsatz. Ähnliche Ausbeuten werden mit Ammoniumsulfat nach 60 s und sonst gleichen Bedingungen erreicht, was auf eine starke Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit vom pH-Wert hinweist. Während ein Anstieg der 3-Methylpyridin-Ausbeute mit steigendem pH-Wert im sauren Bereich zu beobachten ist, führt eine weitere Erhöhung des pH-Wertes im basischen Bereich nicht zu höheren Ausbeuten (s. Abbildung 4-15). Allerdings nimmt gleichzeitig mit steigenden pH-Werten die Selektivität zu 3-Methylpyridin ab, da durch eine pH-Wert-Erhöhung die Bildung von Nebenprodukten stärker bevorzugt wird (s. Abbildung 4-12). Ein stabilisierender Effekt von Protonen auf den Acrolein-Umsatz kann dadurch nachgewiesen werden. Bei Temperaturen über 250 °C ist eine starke Zunahme der Bildungsgeschwindigkeit von Acetaldehyd und Formaldehyd durch Retro-Aldol-Reaktion von Acrolein zu beobachten. Ausbeuten von 51 mol-% an Acetaldehyd bzw. 38 mol-% an Formaldehyd werden bei 350 °C, 30 MPa, 9 s Verweilzeit und 96 mol-% Acrolein-Umsatz mit Ammoniumacetat erhalten.

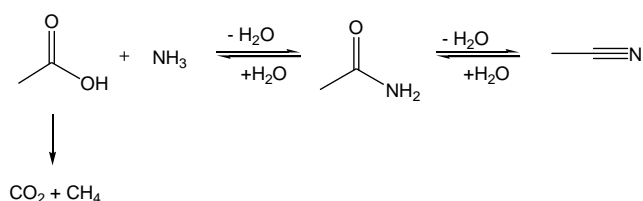
Die erhaltenen Ergebnisse ermöglichen die Herstellung von 3-Methylpyridin ausgehend von Glycerol über ein zweistufiges Verfahren. Hierbei wird das Ammoniumsalz zwischen der ersten Verfahrensstufe der Dehydratisierung von Glycerol und vor der zweiten Verfahrensstufe der Cyclisierung des erhaltenen Acroleins zugegeben. In ersten Versuchen konnte eine Ausbeute von 20 mol-% ausgehend von Glycerol erhalten werden.

## 4.2. Herstellung von Acetonitril

### 4.2.1. Allgemeines

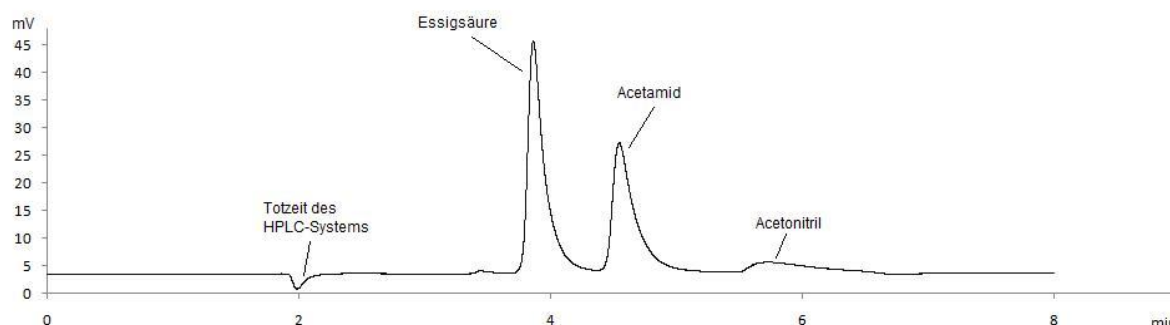
Die Herstellung von Acetonitril kann sowohl aus Acetamid als auch aus Ammoniumacetat erfolgen, welche in heißem Hochdruckwasser im Gleichgewicht vorliegen. Die Bildung von Acetonitril erfolgt durch Dehydratisierung von Acetamid, wobei die Rückreaktion durch Hydrolyse von Acetonitril ebenfalls zu einem Gleichgewicht zwischen dem Amid und dem Nitril führt (s. Schema 2-7). Die Analyse dieser Hauptkomponenten wurde flüssigchromatographisch durchgeführt, wobei die Bestimmung von Ammoniumacetat über die vorhandene Menge an Essigsäure ablief. Die zum Schutz der Trennsäule durchgeführte Behandlung mit einem Kationentauscher bewirkte eine vollständige Protonierung der Acetationen und ermöglichte die quantitative Bestimmung von Essigsäure (s. Kapitel 3.3). Zudem wurde Ammoniak protoniert, wobei die gebildeten Ammoniumionen mit der *HPLC* nicht erfassbar waren. In Vorversuchen konnte ausgeschlossen werden, dass die Vorbehandlung bzw. Verdünnung der Reaktorlösungen zu einer Verschiebung der Gleichgewichte zwischen den Hauptkomponenten führt. Gasförmige Reaktionsprodukte wurden nicht analytisch erfasst, konnten allerdings ab bestimmten Temperaturen optisch beobachtet werden. Die Gasbildung wurde auf die Bildung von  $\text{CO}_2$  durch Zersetzung von Essigsäure in *SCW* zurückgeführt (s. Abbildung 2-13). Zudem deuteten sinkende *TRC*-Werte auf die Bildung nicht nachweisbarer Reaktionsprodukte, wohingegen bei Versuchen, in denen keine Gasbildung zu beobachten war, nahezu quantitative Kohlenstoffwiederfindungen erhalten wurden. Auch konnte somit die Bildung von Acetamidin durch Ammonolyse von Acetamid ausgeschlossen werden.

Folgendes Reaktionsnetz wird für die Umsetzung von Ammoniumacetat bzw. Acetamid in wässrigen Lösungen vorgeschlagen (s. Schema 4-2):



**Schema 4-2:** Reaktionsschema der Umsetzung von Ammoniumacetat bzw. Acetamid in *SCW*.

Ein mit der *HPLC* aufgenommenes Chromatogramm eines Reaktionsgemisches wird beispielhaft in Abbildung 4-29 gezeigt. Die Retentionszeiten der quantifizierten Substanzen werden in Tabelle 4-10 aufgelistet.



**Abbildung 4-29:** Chromatogramm einer Reaktorprobe der Umsetzung einer wässrigen 10 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acetamid-Lösung bei 470 °C und 23 MPa (33 s). Verwendetes System: HPLC 1.

**Tabelle 4-10:** Retentionszeiten der analysierten Substanzen bei der Herstellung von Acetonitril.

Analyt	Retentionszeiten / min
Essigsäure	3,9
Acetamid	4,6
Acetonitril	5,9

#### 4.2.2. Vorversuche

In den Vorversuchen zur Herstellung von Acetonitril wurden sowohl hoch konzentrierte wässrige Ammoniumacetat-Lösungen ( $67 \% (\text{g g}^{-1})$ ) als auch wässrige  $10 \% (\text{g g}^{-1})$  Acetamid-Lösungen in Batch-Reaktoren umgesetzt. Im Falle der Ammoniumacetat-Versuche wurde zudem  $1 \% (\text{g g}^{-1})$  Glycerol eingesetzt, um eine mögliche Koproduktion von 3-Methylpyridin zu untersuchen. Auch wurde bei einem Stichversuch Schwefelsäure als homogener Katalysator für die Dehydratisierung verwendet. Die Umsetzungen erfolgten sowohl bei nah- als auch überkritischen Bedingungen des Wassers bei Temperaturen von 250 - 400 °C und Drücken von 5 - 33 MPa. Die Ergebnisse der Umsetzungen der wässrigen Ammoniumacetat-Lösungen sind in Tabelle 4-11 zusammengefasst.



**Tabelle 4-11:** Übersicht der Ergebnisse der Umsetzung einer wässrigen 67 % (g g<sup>-1</sup>) Ammoniumacetat-Lösung mit 1 % (g g<sup>-1</sup>) Glycerol im Batch-Reaktor bei verschiedenen Temperaturen und Drücken sowie 30 min Reaktionszeit. Die Ausbeuten an Acetonitril beziehen sich auf Ammoniumacetat, wohingegen sich die Ausbeuten an 3-Methylpyridin auf Glycerol beziehen.

<i>T</i> / °C	<i>p</i> / MPa	Zusatz	<i>A</i> (AcN) / %	<i>A</i> (MPy) / %
250	5	-	0,1	<0,1
300	8,4	-	0,6	0,1
350	15,8	-	1,1	1,1
350	18,2	10 mmol L <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2	1,4
400	29	-	0,5	0,1

Die besten Ergebnisse werden unter nahkritischen Bedingungen des Wassers bei 350 °C erhalten. Hierbei führt der Zusatz von Schwefelsäure zu leicht höheren Ausbeuten an Acetonitril und 3-Methylpyridin, wobei diese mit maximal 1 - 2 mol-% relativ gering sind. Beim Übergang in den überkritischen Bereich sinken die erhaltenen Mengen beider Wertprodukte. Dieser Trend wird auch bei Betrachtung der Ergebnisse bei Einsatz von Acetamid als Edukt beobachtet (s. Tabelle 4-12). Während wiederum die erhaltenen Ausbeuten an Acetonitril in der gleichen Größenordnung wie bei den Versuchen ausgehend von Ammoniumacetat liegen, kann der optimale Bereich der Umsetzung auf 370 - 380 °C eingegrenzt werden. Ein Umsatz-Rückgang beim Übergang in den überkritischen Bereich konnte bereits bei der Dehydratisierung von Alkoholen in SCW beobachtet werden [Hen-2004]. Da im vorliegenden Fall der Dehydratisierung von Acetamid keine ausreichend schnelle Reaktion im nahkritischen Bereich erfolgt, sind folgedessen deutlich höhere Temperaturen (*T* > 400 °C) zur Erhaltung höherer Ausbeuten an Acetonitril notwendig.

**Tabelle 4-12:** Übersicht der Ergebnisse der Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid-Lösung im Batch-Reaktor bei verschiedenen Temperaturen und Drücken sowie 30 min Reaktionszeit.

<i>T</i> / °C	<i>p</i> / MPa	<i>A</i> (AcN) / %
250	5	0,1
300	9,5	0,2
350	16,8	0,7
370	20,5	1,1
380	23	1,1
400	33	0,7

---

### 4.2.3. Acetamid zu Acetonitril

Als Edukt-Lösung wurde Acetamid mit/ohne Zusätze in Wasser eingesetzt und die Reaktion durch Variation folgender Prozessparameter untersucht:

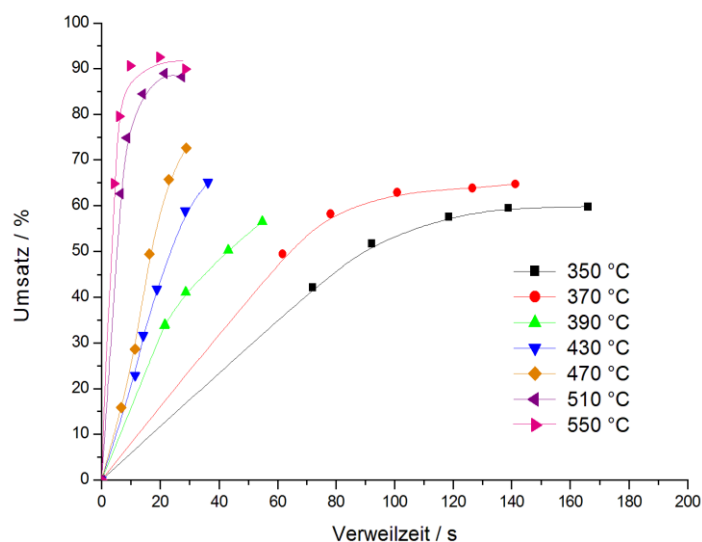
- |                          |   |
|--------------------------|---|
| • Temperatur             | 350 - 550 °C  |
| • Druck                  | 23 - 32 MPa   |
| • Verweilzeit            | 5 - 200 s   |
| • Acetamid-Konzentration | 10 - 20 % (g g <sup>-1</sup> ) (1,69 - 3,39 mol L <sup>-1</sup> ) |
| • Ammoniumsalz-Zusätze   | Ammoniumsulfat, -acetat und -hydrogenphosphat                     |
| • weitere Zusätze        | Ammoniak, Essigsäure, Zinksulfat                                  |

Zur Berechnung der Verweilzeiten im Reaktor wird die Dichte von Wasser unter Reaktionsbedingungen herangezogen (s. Gleichung 3-1). Somit können höhere Edukt-Konzentrationen auch zu höheren Abweichungen vom berechneten Wert führen. Diesbezüglich wurde die eingesetzte Acetamid-Konzentration auf maximal 20 % (g g<sup>-1</sup>) begrenzt.

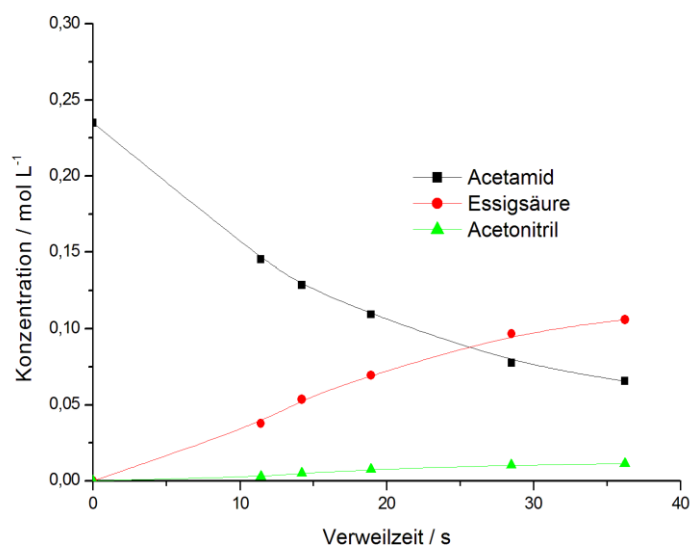
Die optische Erscheinung der Reaktoraussträge war einheitlich klar und enthielt keine Feststoffe. Zudem konnte während der Entnahme einiger Proben Gasbildung beobachtet werden, deren Intensität zu höheren Temperaturen hin zunahm.

#### 4.2.3.1. Temperatureinfluss

Der Einfluss der Temperatur auf den Umsatz einer wässrigen 10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid-Lösung bei 23 MPa ist in Abbildung 4-30 zu sehen. Eine Einstellung des Reaktionsgleichgewichts ist je nach Reaktionstemperatur nach einer bestimmten Reaktionszeit zu beobachten. Während bei 350 °C dieser Zustand nach 140 s erreicht wird, reichen bei 550 °C bereits 10 s für das Vorliegen eines Gleichgewichts. Hierbei können aufgrund der geringen Dichte des Wassers bei Temperaturen über der kritischen Temperatur nur gewisse Verweilzeit-Bereiche abgedeckt werden, so dass bei einigen Temperaturen der genaue Zeitpunkt des Eintretens des Gleichgewichts nicht ersichtlich ist. Beobachtet man den Verlauf der dichtekorrigierten Konzentrationen der Substanzen, wird die Annäherung der Kurven in das Reaktionsgleichgewicht noch deutlicher (s. Abbildung 4-31). Im vorliegenden Beispiel bei 430 °C und 23 MPa ist eine bevorzugte Hydrolyse-Reaktion des Acetamids zu Essigsäure zu erkennen.

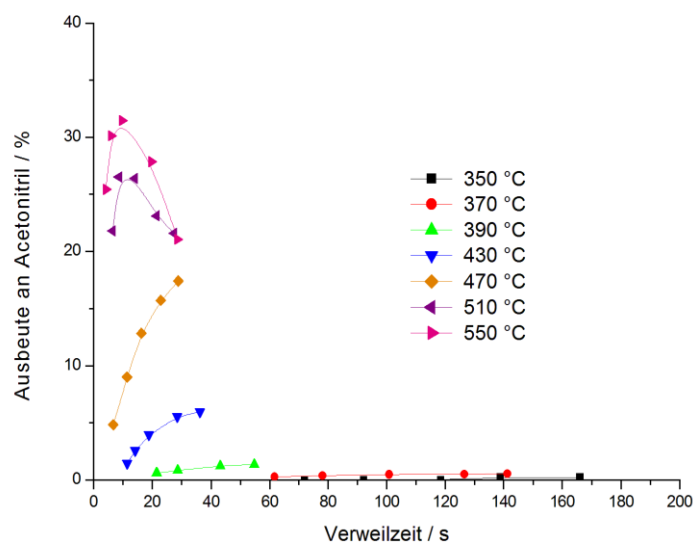


**Abbildung 4-30:** Einfluss der Temperatur auf den Umsatz an Acetamid bei der Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid-Lösung bei 23 MPa.



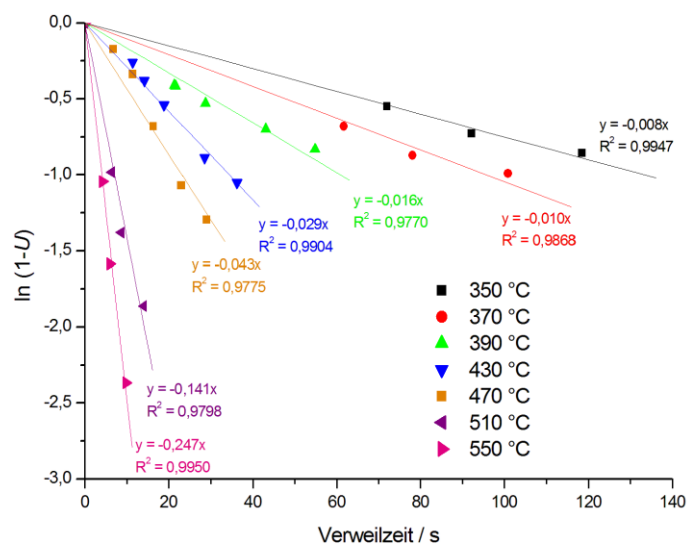
**Abbildung 4-31:** Konzentrationsverläufe von Acetamid, Essigsäure und Acetonitril bei der Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid-Lösung bei 430 °C und 23 MPa.

In Abbildung 4-32 ist die Ausbeute an Acetonitril in Abhängigkeit der Temperatur und der Verweilzeit bei der oben beschriebenen Umsetzung dargestellt. Erst über der kritischen Temperatur des Wassers wird Acetonitril in größeren Mengen gebildet. Die erhaltene Menge steigt zumindest für kurze Verweilzeiten < 10 s mit steigender Temperatur deutlich an. Eine maximale Ausbeute von 31 mol-% wird bei 550 °C und 10 s Verweilzeit erreicht. Höhere Verweilzeiten führen allerdings bei Temperaturen über 500 °C zu einem Rückgang der Ausbeute.



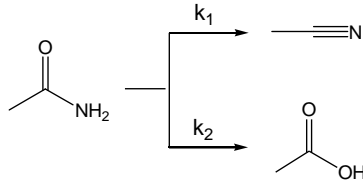
**Abbildung 4-32:** Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute an Acetonitril bei der Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid-Lösung bei 23 MPa.

Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Reaktion nach *Arrhenius* werden zunächst  $k$ -Werte unter Annahme einer Reaktion erster Ordnung und Vorliegen eines idealen Strömungsrohrs bestimmt (s. Kapitel 4.1.3.1). Durch Auftragung von  $\ln(1-U)$  gegen die Verweilzeit kann die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{eff}}$  der Umsetzung von Acetamid über die Steigung der erhaltenen Gerade ermittelt werden (s. Abbildung 4-33). Zur Berechnung werden Umsätze bis zur Einstellung des Reaktionsgleichgewichts herangezogen.



**Abbildung 4-33:** Graphische Auswertung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung  $k_{\text{eff}}$  für die Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid-Lösung bei 23 MPa und verschiedenen Temperaturen.

Beschreibt man zudem die Hydrolyse und Dehydratisierung von Acetamid als einfache Parallelreaktion (s. Schema 4-3), so können die in den Gleichungen 4-10 und 4-11 beschriebenen Mengenbilanzen herangezogen werden:



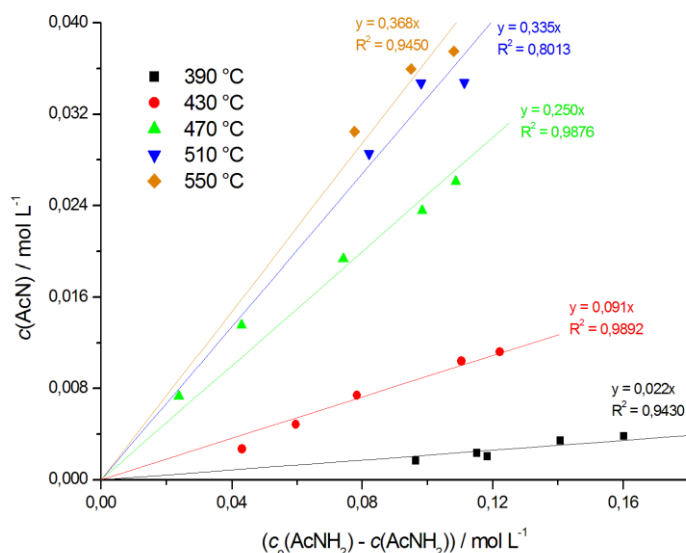
**Schema 4-3:** Angenommenes Modell zur Beschreibung des Reaktionsverhaltens von Acetamid.

$$c(\text{AcNH}_2) = c_0(\text{AcNH}_2) \exp[-(k_1 + k_2)\tau] = c_0(\text{AcNH}_2) \exp(-k_{\text{eff}}\tau) \quad (4-10)$$

$$c(\text{AcN}) = \frac{k_1}{k_1 + k_2} (c_0(\text{AcNH}_2) - c(\text{AcNH}_2)) = \frac{k_1}{k_{\text{eff}}} (c_0(\text{AcNH}_2) - c(\text{AcNH}_2)) \quad (4-11)$$

$c(\text{AcNH}_2)$	Konzentration an Acetamid / mol L <sup>-1</sup>
$c_0(\text{AcNH}_2)$	Anfangskonzentration an Acetamid / mol L <sup>-1</sup>
$c(\text{AcN})$	Konzentration an Acetonitril / mol L <sup>-1</sup>
$k_{\text{eff}}$	Geschwindigkeitskonstante der Umsetzung von Acetamid / s <sup>-1</sup>
$k_1$	Geschwindigkeitskonstante der Dehydratisierung von Acetamid / s <sup>-1</sup>
$k_2$	Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse von Acetamid / s <sup>-1</sup>
$\tau$	Verweilzeit / s

So kann die Geschwindigkeitskonstante der Dehydratisierung von Acetamid zu Acetonitril  $k_1$  über die Auftragung der gebildeten Acetonitril-Konzentration  $c(\text{AcN})$  gegen die umgesetzte Acetamid-Konzentration  $c_0(\text{AcNH}_2) - c(\text{AcNH}_2)$  bestimmt werden (s. Abbildung 4-34). Da unter nahkritischen Bedingungen nur Spuren von Acetonitril gebildet werden und der Messfehler bei der Analytik daher bis zu 10 % beträgt, ist die Bestimmung von  $k_1$  hierbei nur im überkritischen Bereich möglich.



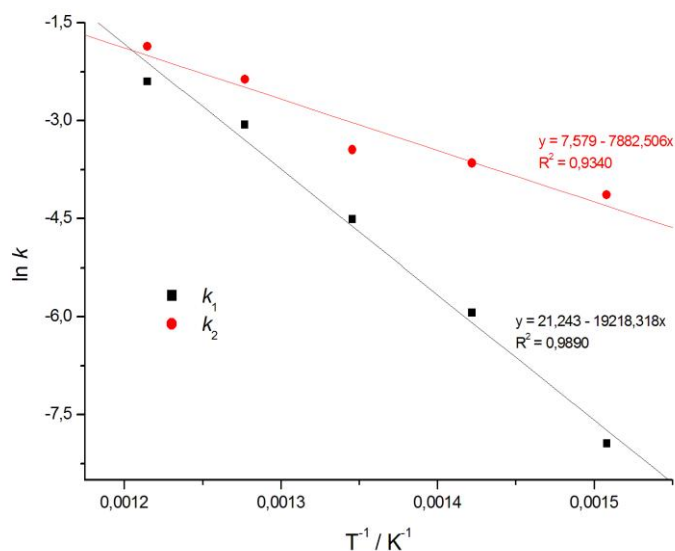
**Abbildung 4-34:** Graphische Auswertung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  für die Dehydratisierung einer wässrigen 10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid-Lösung zu Acetonitril bei 23 MPa und verschiedenen Temperaturen.

Die Geschwindigkeitskonstante der Hydrolyse von Acetamid zu Essigsäure  $k_2$  ist gleich der Differenz von  $k_{\text{eff}}$  und  $k_1$ . Folgende Tabelle 4-13 fasst die bestimmten  $k$ -Werte zusammen:

**Tabelle 4-13:**  $k$ -Werte der Umsetzung von Acetamid in Wasser bei 23 MPa.

$T / ^\circ\text{C}$	$k_{\text{eff}} / \text{s}^{-1}$	$k_1 / \text{s}^{-1}$	$k_2 / \text{s}^{-1}$
350	0,008	-	-
370	0,010	-	-
390	0,016	$3,5 \cdot 10^{-4}$	0,016
430	0,029	$2,6 \cdot 10^{-3}$	0,026
470	0,043	0,011	0,032
510	0,141	0,047	0,094
550	0,247	0,091	0,156

Durch Auftragung von  $\ln k_1$  bzw.  $\ln k_2$  gegen  $T^{-1}$  (s. Abbildung 4-35) lassen sich aus den Geradensteigungen der Fitgeraden  $-E_{a,1}/R$  bzw.  $-E_{a,2}/R$  die Aktivierungsenergien  $E_{a,1}$  bzw.  $E_{a,2}$  ermitteln. Man erhält für die Dehydratisierung von Acetamid eine Aktivierungsenergie  $E_{a,1}$  von 160 kJ / mol mit einem präexponentiellem Faktor  $A_1$  von  $1,7 \cdot 10^9$ . Hingegen wird eine geringere Aktivierungsenergie  $E_{a,2}$  für die Hydrolyse-Reaktion des Amids erhalten. Dieser beträgt 66 kJ / mol bei einem präexponentiellem Faktor  $A_2$  von  $2,0 \cdot 10^3$ . Dies deutet darauf hin, dass die Hydrolyse von Acetamid die begünstigte Reaktion ist.



**Abbildung 4-35:** Auftragungen nach *Arrhenius* zur Bestimmung der Aktivierungsenergien  $E_{a,1}$  bzw.  $E_{a,2}$  für die Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid-Lösung bei 23 MPa.

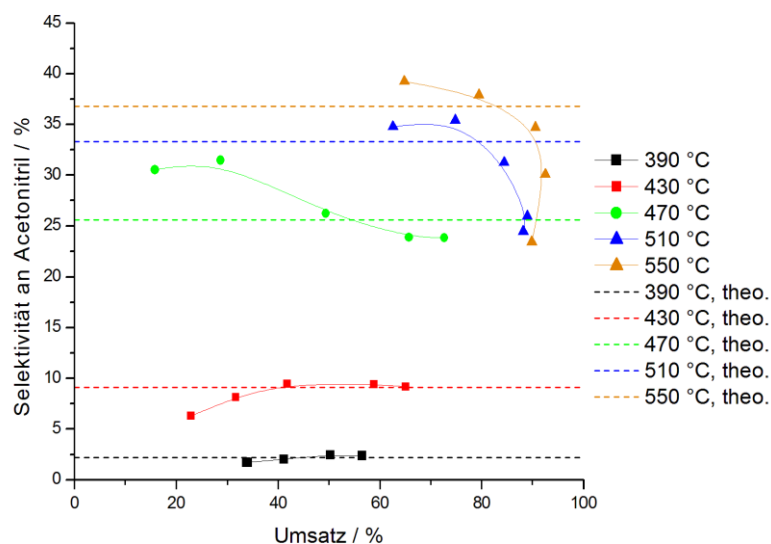
Die Selektivität bezüglich der Reaktionsprodukte Acetonitril und Essigsäure lässt sich nach Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten theoretisch bestimmen. Unter Annahme der Stabilität dieser Produkte gelten für die vorliegende Parallelreaktion folgende Gleichungen 4-12 und 4-13:

$$S(\text{AcN}) = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \quad (4-12)$$

$$S(\text{AcOH}) = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \quad (4-13)$$

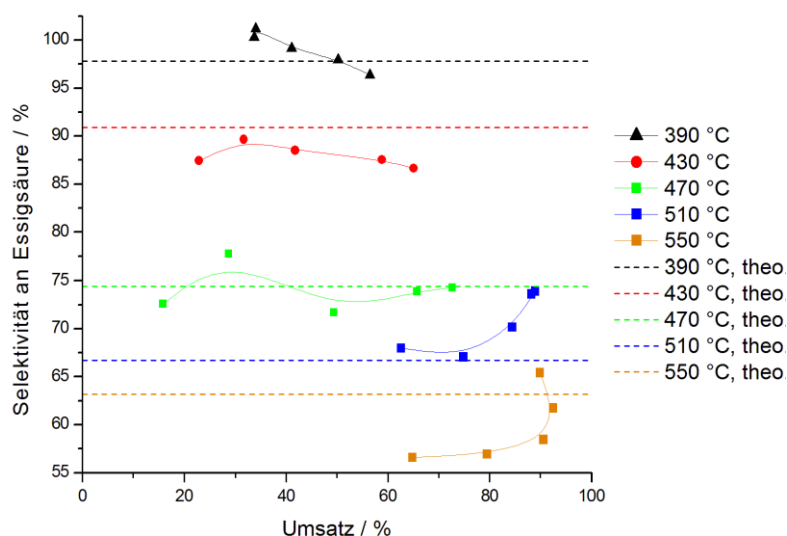
$S(\text{AcN})$       Selektivität bzgl. Acetonitril / –  
 $S(\text{AcOH})$      Selektivität bzgl. Essigsäure / –

In Abbildung 4-36 sind die Selektivitäten an Acetonitril als Funktion des Umsatzes bei 23 MPa und verschiedenen Temperaturen dargestellt und mit den nach Gleichung 4-8 berechneten Werten verglichen. Die dargestellten Verläufe der Selektivität an Acetonitril mit dem Umsatz bei 390 - 470 °C stimmen mit den erwarteten Werten überein. Die absolute Abweichung bewegt sich im Bereich von 1 bis 8 % und liegt im Bereich der Messgenauigkeit. Hingegen ist ein deutlicher Selektivitätsverlust mit steigenden Umsätzen bei Temperaturen ab 510 °C zu beobachten.



**Abbildung 4-36:** Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der Dehydratisierung einer wässrigen 10 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acetamid-Lösung bei 23 MPa und Vergleich mit den theoretischen Selektivitäten bzgl. Acetonitril.

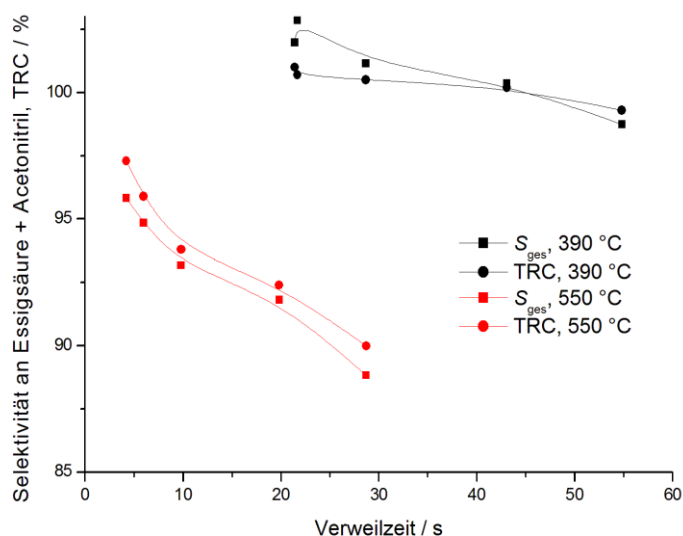
Ein genau umgekehrter Trend wird bei Betrachtung der Selektivitäten von Essigsäure deutlich (s. Abbildung 4-37). Während mit steigenden Temperaturen die Selektivitäten bzgl. Essigsäure sinken, kann bei Temperaturen über 500 °C und Umsätzen über 80 mol-% ein ungewöhnlicher Anstieg der Selektivität festgestellt werden. Dies führt wiederum zu einer Abweichung von der nach Gleichung 4-9 berechneten konstanten Selektivität und weist auf die Instabilität eines Produktes und somit der Verschiebung des Gleichgewichts hin.



**Abbildung 4-37:** Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der Hydrolyse einer wässrigen 10 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acetamid-Lösung bei 23 MPa und Vergleich mit den theoretischen Selektivitäten bzgl. Essigsäure.



Die Summe der Selektivitäten müsste aufgrund der Annahme der Stabilität der Produkte 100 mol-% betragen. Beim Vergleich der summierten erhaltenen Selektivitäten von Essigsäure und Acetonitril mit den wiedergefundenen Mengen an Kohlenstoffatomen (*TRC*-Wert) bei 390 °C und 550 °C (s. Abbildung 4-38) fällt auf, dass diese Annahme für 550 °C nicht zutrifft. Während bei tieferen Temperaturen *TRC*-Werte und somit Selektivitäten von etwa 100 mol-% erhalten werden, nimmt der wiedergefundene Kohlenstoff-Anteil mit steigenden Verweilzeiten bei 550 °C bis auf unter 90 mol-% ab. Dadurch ergeben sich Abweichungen von den berechneten Selektivitäten, die in Abbildung 4-36 deutlich werden. Die Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung Essigsäure deutet auf den Abbau der Carbonsäure durch Hydrolyse zu gasförmigen Produkten hin, welcher insbesondere ab 500 °C auftritt [Bus-2009, Mey-1995]. Die Ergebnisse bzgl. der Stabilität sind in Kapitel 4.2.3.6 dargestellt.

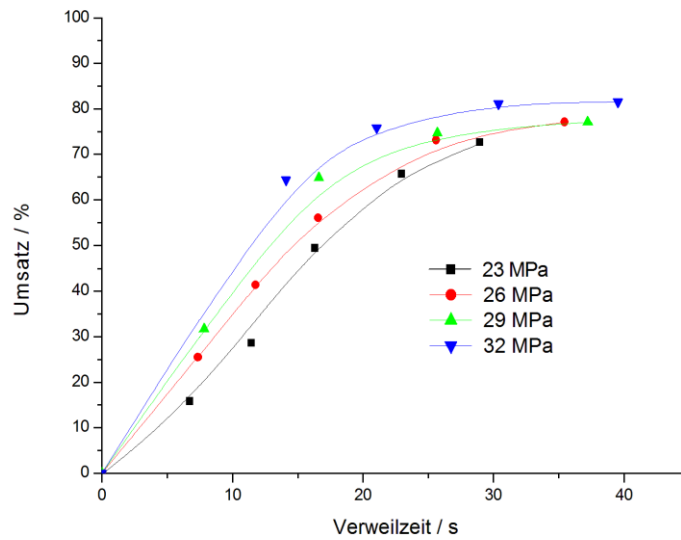


**Abbildung 4-38:** Auftragung der Gesamtselektivität an Essigsäure und Acetonitril sowie der Kohlenstoffwiederfindung gegen die Verweilzeit bei der Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid-Lösung bei zwei verschiedenen Temperaturen und 23 MPa.

#### 4.2.3.2. Druckeinfluss

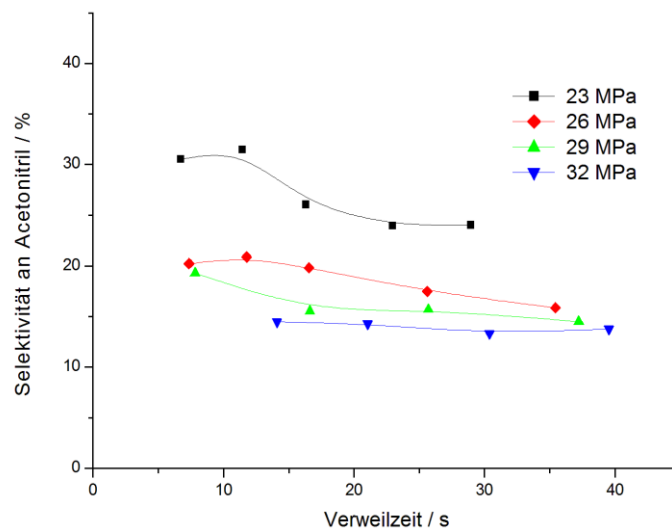
Die Untersuchung der Druckabhängigkeit der Dehydratisierung von Acetamid wurde bei drei verschiedenen Temperaturen untersucht. Während bei 390 °C kein Einfluss dieser Größe auf den Umsatz bzw. die Selektivitäten festgestellt wurde, konnte mit steigenden Temperaturen eine zunehmende Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Änderung des Druckes beobachtet werden. In Abbildung 4-39 ist der Verlauf des Umsatzes an Acetamid gegen die Verweilzeit bei verschiedenen Drücken und der höchsten gemessenen Temperatur von 470 °C aufgetragen. Mit steigendem Druck ist eine Zunahme des Umsatzes sowie eine Einstellung des

Gleichgewichtes bei kleineren Verweilzeiten zu erkennen.



**Abbildung 4-39:** Einfluss des Druckes auf den Umsatz an Acetamid bei der Umsetzung einer wässrigen 10 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acetamid-Lösung bei 470 °C.

Der Einfluss des Druckes auf die Selektivität an Acetonitril bei 470 °C ist in Abbildung 4-40 dargestellt. Im Gegensatz zum Umsatz kann mit steigendem Umsatz eine Abnahme der Selektivität festgestellt werden. Zudem ist tendenziell eine Abnahme der Selektivität mit der Verweilzeit zu erkennen, wobei dieser Verlauf bei höheren Drücken deutlicher zu erkennen ist.



**Abbildung 4-40:** Einfluss des Druckes auf die Selektivität an Acetonitril bei der Umsetzung einer wässrigen 10 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acetamid-Lösung bei 470 °C.

Bei Gasphasenreaktionen bewirkt eine Druckerhöhung unmittelbar eine Erhöhung der Reaktanten-Konzentration und damit normalerweise der Reaktionsgeschwindigkeit (thermodynamischer Druckeffekt). Bei Flüssigphasenreaktionen ändert sich die Reaktanten-Konzentration wegen der geringen Kompressibilität der Flüssigkeiten kaum. Hier ergibt sich über die Geschwindigkeitskonstante ein indirekter Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit (kinetischer Druckeffekt).

Nach *Eyring* lässt sich die Druckabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante durch Gleichung 4-14 darstellen:

$$\frac{\partial \ln k}{\partial p} = -\frac{\Delta V^\#}{RT} \quad (4-14)$$

$k$	Geschwindigkeitskonstante (Reaktionsordnung = 1) / s <sup>-1</sup>
$p$	Druck / Pa
$\Delta V^\#$	Aktivierungsvolumen / m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
$T$	Temperatur / K
$R$	universelle Gaskonstante = 8,314 J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>

Hierbei entspricht das Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\#$  der Differenz zwischen dem partiellen molaren Volumen des aktivierten Komplexes im Übergangszustand und der Summe der Molvolumina der Ausgangsstoffe bei der Zusammensetzung der Reaktionsmischung.

Das Aktivierungsvolumen kann in zwei Terme aufgeteilt werden (Gleichung 4-15):

$$\Delta V^\# = \Delta V_r^\# + \Delta V_s^\# \quad (4-15)$$

$\Delta V_r^\#$	reaktionsspezifisches Aktivierungsvolumen / cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>
$\Delta V_s^\#$	solvensspezifisches Aktivierungsvolumen / cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>

Der reaktionsspezifische Term  $\Delta V_r^\#$  berücksichtigt die Volumenänderung aufgrund der Änderung von Bindungslängen und -winkel zwischen Ausgangszustand und aktiviertem Komplex. Hingegen resultiert der solvensspezifische Term  $\Delta V_s^\#$  aus der Volumenänderung infolge der Wechselwirkungen zwischen Solvens und aktiviertem Komplex [Mit-1997, Luf-2002].

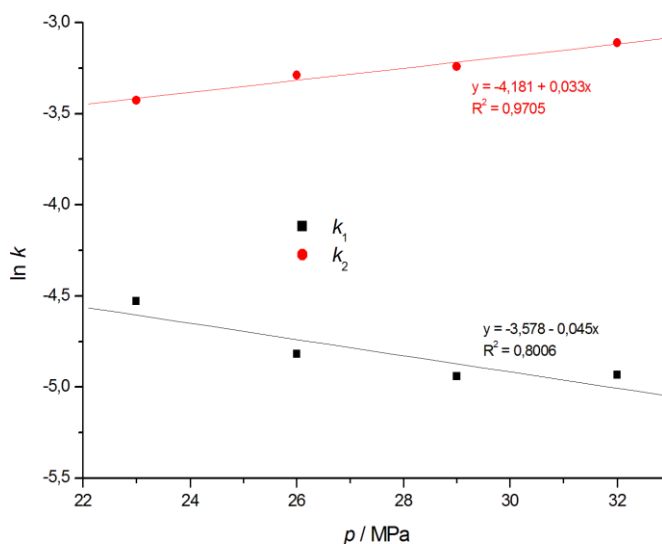
Trägt man  $\ln k$  gegen  $p$  auf, lässt sich nach der *Eyring*-Gleichung aus der Steigung der Regressionsgeraden  $\Delta V^\#$  ermitteln.

In Tabelle 4-14 sind die analog der oben beschriebenen Vorgehensweise (s. Kapitel 4.1.3.1 und Kapitel 4.2.3.1) bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Hydrolyse und Dehydratisierung von Acetamid bei 470 °C aufgeführt.

**Tabelle 4-14:**  $k$ -Werte der Umsetzung von Acetamid in Wasser bei 470 °C.

$p / \text{MPa}$	$k_{\text{eff}} / \text{s}^{-1}$	$k_1 / \text{s}^{-1}$	$k_2 / \text{s}^{-1}$
23	0,043	0,011	0,032
26	0,045	$8,1 \cdot 10^{-3}$	0,037
29	0,046	$7,2 \cdot 10^{-3}$	0,039
32	0,052	$7,2 \cdot 10^{-3}$	0,045

Die durch Darstellung von  $\ln k_1$  bzw.  $\ln k_2$  als Funktion von  $p$  erhaltenen Regressionsgeraden samt Gleichungen und Korrelationskoeffizienten sind in Abbildung 4-41 dargestellt. Aus den Steigungen der Geraden  $\Delta V^\ddagger / RT$  werden für die Dehydratisierung von Acetamid ein Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger_1$  von  $278 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  und für die Hydrolyse-Reaktion des Amids ein Aktivierungsvolumen  $\Delta V^\ddagger_2$  von  $-204 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  erhalten.

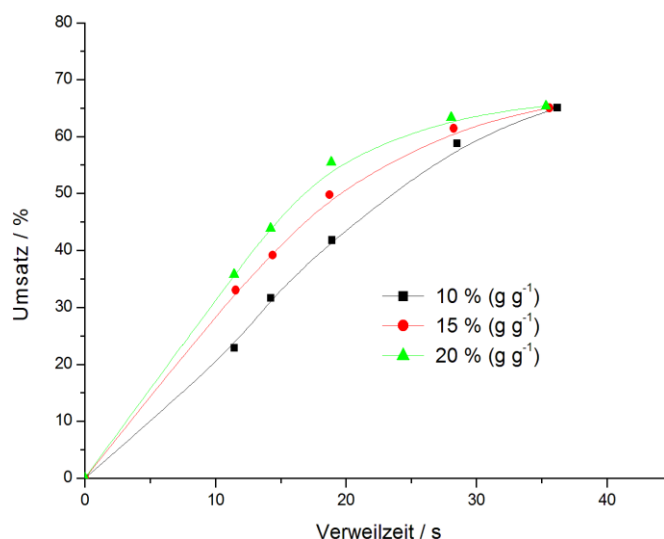


**Abbildung 4-41:** Auftragungen nach Eyring zur Bestimmung der Aktivierungsvolumina  $\Delta V^\ddagger_1$  bzw.  $\Delta V^\ddagger_2$  für die Umsetzung einer wässrigen 10 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acetamid-Lösung bei 470 °C.

#### 4.2.3.3. Einfluss der Edukt-Konzentration

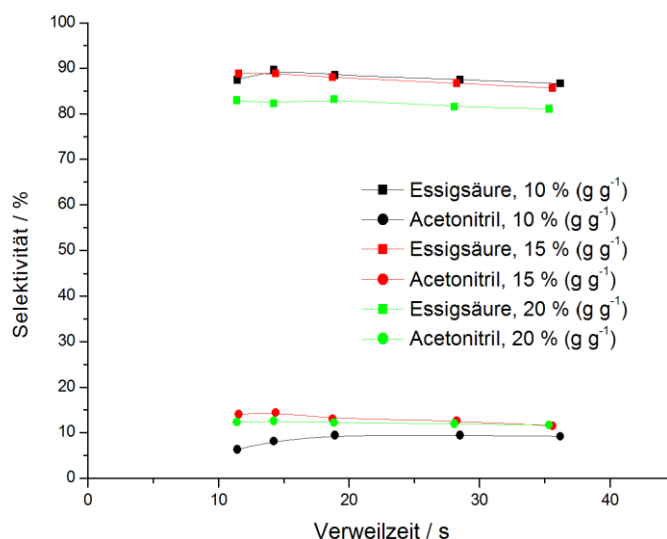
Die Beeinflussung des Umsatzes an Acetamid durch verschiedene Anfangskonzentrationen des Eduktes bei 430 °C und 23 MPa ist in Abbildung 4-42 dargestellt. Durch höhere Konzentrationen des Eduktes werden höhere Umsätze für nahezu alle gemessenen Verweilzeiten erhalten. Bei der maximalen Verweilzeit von etwa 35 s wird eine Gleichgewichtskonzentration von 65 mol-% bei

allen drei Versuchen erhalten. Hierbei könnte ein zunehmender autokatalytischer Effekt mit höheren Edukt-Konzentrationen eine Rolle spielen, da durch höhere Produkt-Konzentrationen an Essigsäure auch die Protonen-Konzentration steigt. Da allerdings alle Werte unter Annahme der Dichte von Wasser berechnet und der Dichteeffekt hierbei vernachlässigt wurde, ist der Einfluss der Konzentration nicht hinreichend genau zu bestimmen. Hierbei nimmt die Dichte der Lösung durch Erhöhung der Edukt-Konzentration zu, wodurch sich die Verweilzeit unter Reaktionsbedingungen ebenfalls erhöht. Würde man die Kurven des Umsatzes bei 15 und 20 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acetamid zu höheren Verweilzeiten verschieben, könnten diese mit der Kurve des Umsatzes von 10 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acetamid überlagern. Dadurch wäre die Umsetzung von Acetamid bei den untersuchten Bedingungen von der Anfangskonzentration unabhängig, was bei einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung zu erwarten ist. Eine detaillierte Untersuchung der Dichte von wässrigen Acetamid-Lösungen in SCW ist daher notwendig.



**Abbildung 4-42:** Einfluss der Acetamid-Konzentration auf den Umsatz einer wässrigen Acetamid-Lösung bei 430 °C und 23 MPa.

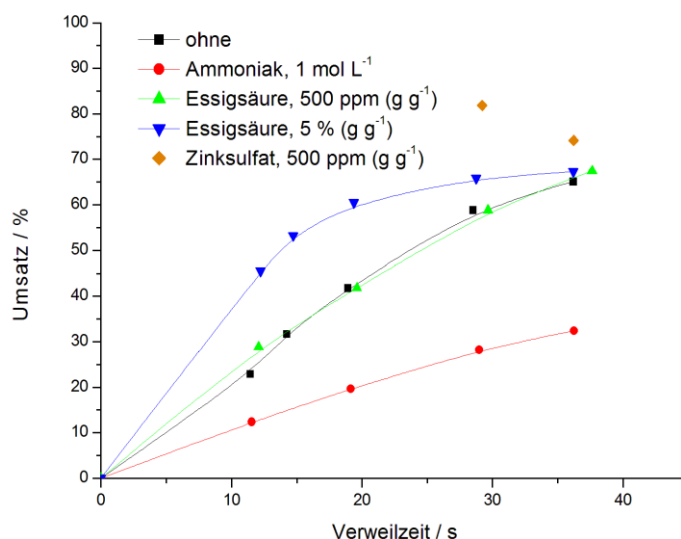
Hingegen ist bei Betrachtung der Verläufe der Selektivitäten bzgl. Acetonitril und Essigsäure tendenziell eine leichte Zunahme der Selektivität zu Acetonitril und dadurch eine geringe Abnahme der Selektivität zu Essigsäure mit steigenden Edukt-Konzentrationen zu sehen (s. Abbildung 4-43). Durch Erhöhung der Acetamid-Anfangskonzentration ist eine Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts auf die Seite von Acetonitril anzunehmen. Da zudem die Selektivitäten mit steigenden Verweilzeiten nahezu konstant bleiben, würde die genaue Bestimmung der Dichten der Lösungen unter Reaktionsbedingungen und somit der Verweilzeiten diese Erkenntnisse über den Einfluss der Edukt-Konzentration nicht widerlegen.



**Abbildung 4-43:** Einfluss der Acetamid-Konzentration auf die Selektivitäten an Essigsäure und Acetonitril bei der Umsetzung einer wässrigen Acetamid-Lösung bei 430 °C und 23 MPa.

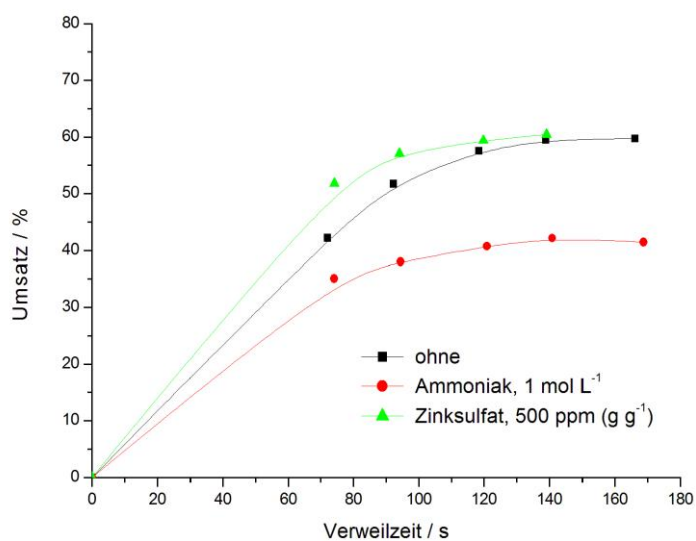
#### 4.2.3.4. Einfluss verschiedener Zusätze

Die Auswahl verschiedener Zusätze erfolgte auf Überlegungen bezüglich der Beeinflussung des Reaktionsnetzes bzw. Erfahrungen hinsichtlich positiver Einwirkungen einiger Katalysatoren auf die relevanten Reaktionen unter den vorherrschenden Bedingungen. So wurden Ammoniak und Essigsäure eingesetzt, um eine Verschiebung des Gleichgewichtes (s. Kapitel 4.2.1, Schema 4-2) auf die Seite von Acetamid und somit Acetonitril nach dem Prinzip von *Le Chatelier* zu bewirken. Auch wurde Zinksulfat als Zusatz verwendet, welches sich als geeigneter Katalysator für Dehydratisierungsreaktionen in SCW erwiesen hat [Ott-2005, Ott-2006]. Die Untersuchung des Einflusses der Zusätze auf die Dehydratisierung von Acetamid erfolgte mit einem Acetamid-Anteil von 10 % (g g<sup>-1</sup>) bei 23 MPa und nahkritischen sowie überkritischen Bedingungen des Wassers. In Abbildung 4-44 werden die Ergebnisse der Messungen hinsichtlich des Umsatzes an Acetamid im überkritischen Bereich bei 430 °C dargestellt und mit der Messung in reinem Wasser verglichen. Während die Zugabe von Ammoniak zu geringeren Umsätzen führt, ist eine Umsatz-Steigerung in essigsäurehaltigen wässrigen Lösungen ersichtlich. Katalytische Mengen der Carbonsäure sind allerdings für eine signifikante Steigerung des Umsatzes nicht ausreichend. Auch die Verwendung von Zinksulfat erhöht den Umsatz, wobei allerdings die geringe Löslichkeit des Zinksalzes in SCW eine Präzipitation und somit die Verstopfung der Rohrleitungen verursacht.



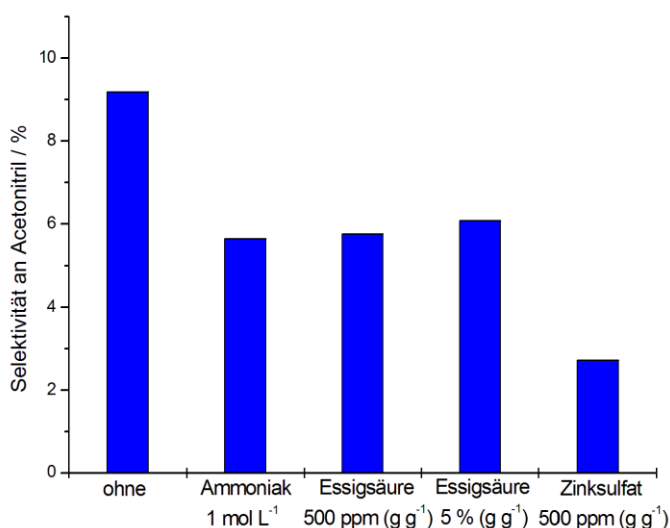
**Abbildung 4-44:** Einfluss verschiedener Zusätze auf den Umsatz einer wässrigen 10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid-Lösung bei 430 °C und 23 MPa.

Zur Überprüfung der Übertragbarkeit der erhaltenen Erkenntnisse in SCW wurden zudem Versuche in nahkritischem Wasser bei 350 °C und 23 MPa durchgeführt. Durch die erhöhte Löslichkeit des Katalysators Zinksulfat unter den gegebenen Bedingungen konnte auch eine genauere Aussage über die katalytische Wirkung getroffen werden. So wurde die Katalyse ebenfalls bei geringeren Temperaturen von 350 °C beobachtet, wohingegen Ammoniak wiederum inhibierend auf die Umsetzung von Acetamid wirkt (s. Abbildung 4-45).



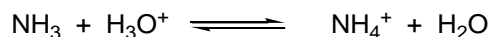
**Abbildung 4-45:** Einfluss verschiedener Zusätze auf den Umsatz einer wässrigen 10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid-Lösung bei 350 °C und 23 MPa.

Allerdings führen die erhöhten Umsätze durch Zugabe von Essigsäure bzw. Zinksulfat nicht zu einer gleichzeitigen Steigerung der Selektivität zu Acetonitril. Aufgrund der generell geringen Selektivitäten zu Acetonitril bei 430 °C und somit der relativ hohen analytischen Fehlergrenze sind in Abbildung 4-46 einzig die Selektivitäten nach 35 s Verweilzeit vergleichend dargestellt. Bei 350 °C konnten nur Spuren von Acetonitril erhalten werden. Die höchste Selektivität wird mit knapp 10 mol-% in reinem Wasser erhalten. So führt der Einsatz von Essigsäure bzw. Ammoniak nicht zu der angenommenen Gleichgewichtsverschiebung in Richtung Acetonitril. Hingegen führen saure Bedingungen zu einer beschleunigten Hydrolyse von Acetamid, wohingegen basische Bedingungen die Abreaktion des Amids verlangsamen. Zudem wird durch den Einsatz von Zinksulfat ebenfalls die Hydrolyse-Reaktion katalysiert.



**Abbildung 4-46:** Einfluss verschiedener Zusätze auf die Selektivität an Acetonitril bei der Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid-Lösung bei 430 °C, 23 MPa und 35 s Verweilzeit.

Die Begründung für die Verschlechterung der Umsetzung von Acetamid in ammoniakhaltiger wässriger Lösung lässt sich u. a. auf den Reaktionsmechanismus zurückführen. Im nahkritischen Bereich des Wassers wird Ammoniak nach Schema 4-4 protoniert:



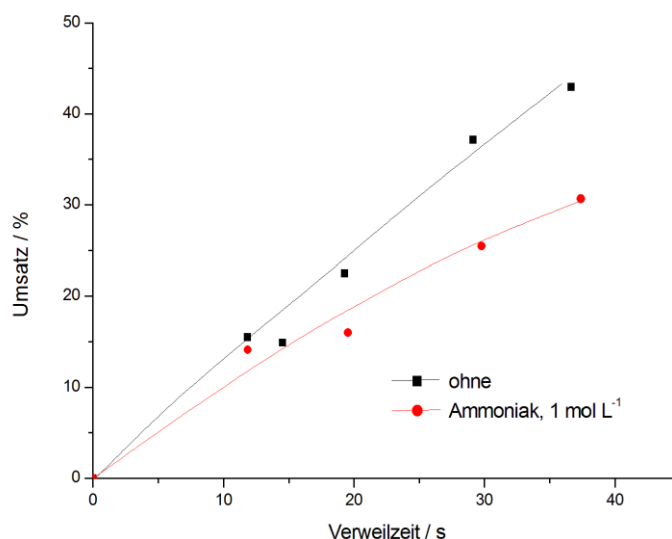
**Schema 4-4:** Bruttogleichung der Protonierung von Ammoniak in Wasser.

Die Zugabe von Ammoniak könnte die Konzentration der Protonen verringern, welche für die sauerkatalysierte Umsetzung von Acetamid zur Verfügung stehen. Infolgedessen wäre die Umsetzung von Acetamid nicht mehr begünstigt. Unter überkritischen Bedingungen liegt Wasser



als Cluster von drei bis fünf Molekülen vor [Miz-1996]. Der zugegebene Ammoniak könnte mit diesen Wasserclustern Wasserstoffbrücken bilden, wodurch weniger freie Hydroxid-Gruppen vorhanden wären. Dadurch wäre die direkte Addition des Wassers an den Carbonylkohlenstoff gehindert und die Abnahme des Umsatzes an Acetamid resultierend. Eine weitere Begründung wäre die Beeinflussung des Gleichgewichtes durch Zugabe des Produktes Ammoniak und dem dadurch resultierenden geringeren Umsatz.

Um diese Thesen zu überprüfen wurde das Reaktionsverhalten von Acetonitril in SCW mit und ohne Zugabe von Ammoniak untersucht. Abbildung 4-47 zeigt die erhaltenen Umsatz-Kurven in Abhängigkeit der Verweilzeit bei 430 °C und 23 MPa. Die erhaltenen Ergebnisse zeigen, dass in Gegenwart von Ammoniak auch die Hydrolyse von Acetonitril verlangsamt wird. Auch hier könnten die Bindung von Wasserstoffbrücken zwischen Ammoniak-Molekülen und Wasserclustern sowie der Gleichgewichts-Effekt als Begründung herangezogen werden. Als Reaktionsprodukte werden ausschließlich Acetamid und Essigsäure bzw. Ammoniumacetat erhalten.

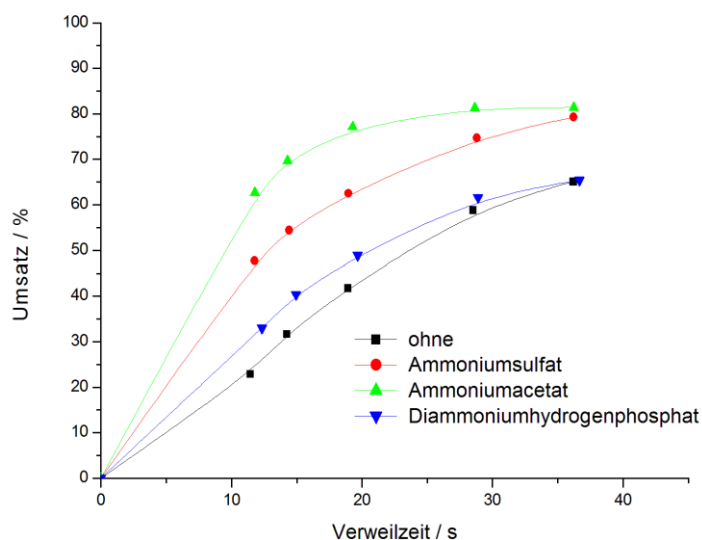


**Abbildung 4-47:** Einfluss verschiedener Zusätze auf den Umsatz einer wässrigen 5 % (g g<sup>-1</sup>) Acetonitril-Lösung bei 430 °C und 23 MPa.

#### 4.2.3.5. Einfluss verschiedener Ammoniumsalze

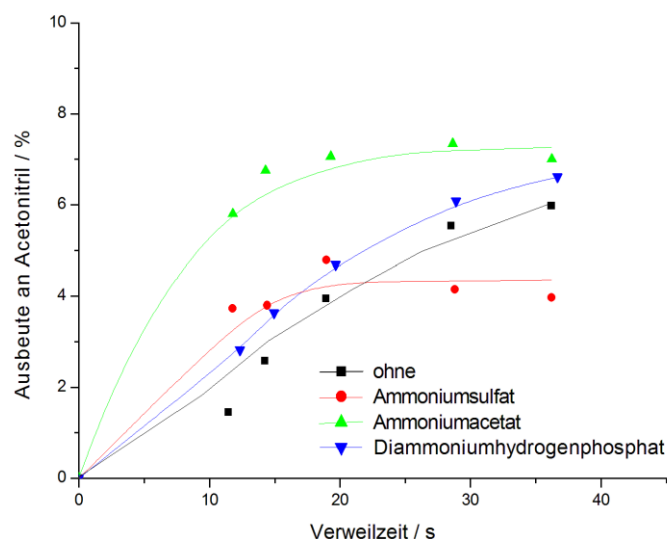
Die Verwendung von Ammoniumsalzen als Zusatz ermöglicht eine Beeinflussung der Gleichgewichte im Reaktionsnetz bei gleichzeitiger Verschiebung des pH-Wertes sowohl ins saure als auch ins basische. In Abbildung 4-48 ist der Einfluss auf den Umsatz einer 10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid-Lösung bei 430 °C und 23 MPa dargestellt. Im allgemeinen ist eine Umsatz-Steigerung

durch die zusätzliche Anwesenheit von Ammoniumsalzen zu beobachten. Vor allem der Zusatz des unter *STP* neutral reagierenden Ammoniumacetats bringt eine deutliche Umsatz-Steigerung. Hierbei gilt es zu erwähnen, dass Ammoniumacetat durch die *in-situ* Bildung von Essigsäure und Ammoniak stärker ins Reaktionsgleichgewicht eingreifen müsste als die restlichen verwendeten Ammoniumsalze, wobei allerdings die Umsatz-Steigerung nur durch eine Selektivitäts-Erhöhung zu Acetonitril zu begründen wäre. Auch durch den Einsatz des sauer reagierenden Ammoniumsulfats sind höhere Umsätze zu beobachten, wohingegen das basische Diammoniumhydrogenphosphat den geringsten bzw. keinen Einfluss auf den Umsatz hat.



**Abbildung 4-48:** Einfluss verschiedener Ammoniumsalz-Zusätze (500 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )) auf den Umsatz einer wässrigen 10 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acetamid-Lösung bei 430 °C und 23 MPa.

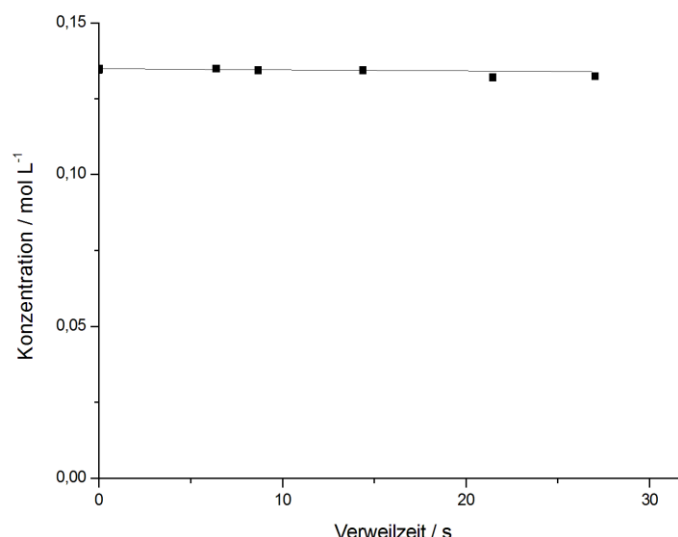
Hingegen den Erwartungen bewirkt die Anwesenheit von Ammoniumacetat keine deutliche Ausbeute-Steigerung an Acetonitril (s. Abbildung 4-49). Die geringen Ausbeute-Steigerungen sind auf die erhöhte Edukt-Konzentration hinsichtlich des Gleichgewichtes zwischen Ammoniumacetat und Acetamid zurückzuführen, wobei die Selektivität von Acetamid zu Acetonitril nicht beeinflusst wird. Ähnlich dem Zusatz von reiner Essigsäure (s. Kapitel 4.2.3.4) bewirken saure Bedingungen wie im Falle des Ammoniumsulfats eine geringere Selektivität/Ausbeute an Acetonitril bei gleichzeitiger Erhöhung des Umsatzes. Somit scheint der Einfluss des *pH*-Wertes auf die Reaktionskinetik stärker zu sein als die Beeinflussung durch Verwendung von Substanzen, die eine Gleichgewichts-Verschiebung hervorrufen könnten. Eine Erhöhung der Konzentrationen der Ammoniumsalze könnte hingegen ein unterschiedliches Verhalten zur Folge haben.



**Abbildung 4-49:** Einfluss verschiedener Ammoniumsalz-Zusätze (500 ppm ( $\text{g g}^{-1}$ )) auf die Ausbeute an Acetonitril bei der Umsetzung einer wässrigen 10 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acetamid-Lösung bei 430 °C und 23 MPa.

#### 4.2.3.6. Stabilitätsmessungen

Die Untersuchungen des Temperatureinflusses auf die Dehydratisierung von Acetamid zeigen, dass höhere Ausbeuten an Acetonitril bei Reaktionstemperaturen über 470 °C erhalten werden können. Allerdings muss hierbei die literaturbekannte Decarboxylierung von Essigsäure bei Temperaturen über 500 °C beachtet werden (s. Kapitel 2.2.2) [Bus-2009, Mey-1995]. So nimmt der wiedergefundene Kohlenstoff-Anteil mit steigenden Verweilzeiten bei 550 °C bis auf unter 90 mol-% ab, wobei die Verschiebung des Gleichgewichts in Richtung Essigsäure auf den Abbau der Carbonsäure hindeutet (s. Kapitel 4.2.3.1). Um dies zu überprüfen wurde die Stabilität einer wässrigen 10 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Essigsäure-Lösung bei 500 °C und 23 MPa untersucht (s. Abbildung 4-50). Aus den erhaltenen Ergebnissen ist zu erkennen, dass Essigsäure in Wasser unter den untersuchten Bedingungen zu maximal 1,5 mol-% zu  $\text{CO}_2$  und Methan umgesetzt wird. Somit könnte eine Erhöhung der Temperatur auf 550 °C die oben erwähnten 10 mol-% Verlust an Kohlenstoff-Atomen durch Gasbildung zur Folge haben.



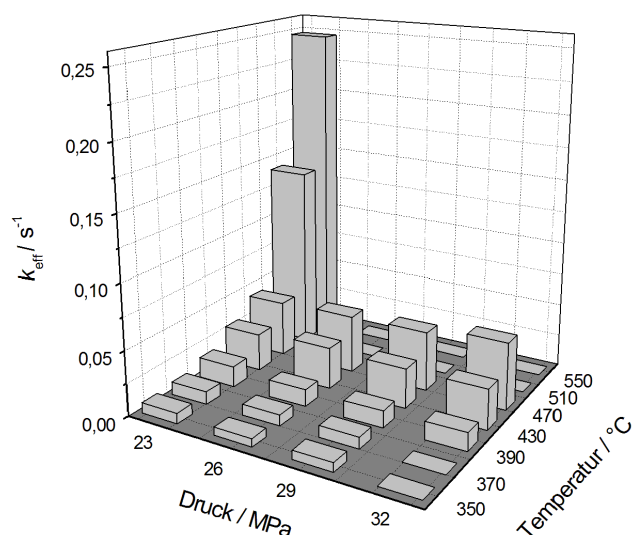
**Abbildung 4-50:** Konzentrationsverlauf von Essigsäure mit der Verweilzeit bei der Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g<sup>-1</sup>) Essigsäure-Lösung bei 500 °C und 23 MPa.

#### 4.2.3.7. Aufarbeitung der Reaktionslösung

Die Aufarbeitung der wässrigen Reaktionslösung erfolgte durch Rektifikation in einer herkömmlichen mit Füllkörpern ausgestatteten Destillationskolonne. Zur Aufarbeitung wurde eine Reaktionsmischung der Umsetzung von 10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid bei 470 °C, 23 MPa und einer Verweilzeit von 29 s verwendet. Diese enthielt neben 1,2 % (g g<sup>-1</sup>) Acetonitril auch 5,6 % (g g<sup>-1</sup>) Essigsäure sowie 2,8 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid. Nach der Rektifikation bei nahezu unendlichem Rücklaufverhältnis und einer Sumpftemperatur von 100 °C wurden 6,51 g Destillat mit einem Acetonitril-Anteil von 80,4 % (g g<sup>-1</sup>) erhalten. Dieser Anteil entspricht etwa dem Anteil von Acetonitril in einem azeotropen Acetonitril-Wasser-Gemisch (s. Kapitel 2.5.1) [Eco-2001].

#### 4.2.3.8. Thermodynamische und mechanistische Erklärung des Reaktionsverhaltens

Die Untersuchungen des Temperatur- sowie des Druckeinflusses erfolgten auf Grundlage der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten unter Annahme einer einfachen Parallelreaktion. In Abbildung 4-51 ist  $k_{\text{eff}}$ , welches die Geschwindigkeitskonstante der summierten Umsetzung von Acetamid zu Acetonitril und Ammoniumacetat darstellt, als Funktion des Druckes und der Temperatur abgebildet. Eine Steigung der Geschwindigkeitskonstante mit der Temperatur ist für alle Drücke ersichtlich, wobei ab 500 °C diese Zunahme gravierend ist.



**Abbildung 4-51:** Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{eff}}$  der Umsetzung von Acetamid in Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drücken.

Diese Beobachtung lässt sich mit der Endothermie der Umsetzungsreaktionen von Acetamid unter den gegebenen Bedingungen erklären. Hierbei ergeben sich unter Einbeziehung der Standardbildungsenthalpien  $\Delta_f H^0$  der jeweiligen Reaktionspartner (s. Tabelle 4-15) Standardreaktionsenthalpien  $\Delta_R H^0$  von  $71,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Dehydratisierung und  $72,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Hydrolyse von Acetamid. Dadurch werden beide Reaktionen durch eine Erhöhung der Temperatur bevorzugt, wobei eine Unabhängigkeit der Standardreaktionsenthalpien von der Temperatur vorausgesetzt wird.

**Tabelle 4-15:** Standardbildungsenthalpien der Reaktionspartner bei der Umsetzung von Acetamid in Wasser.

	AcNH <sub>2</sub> [Bar-1975]	AcN [An-1983]	AcOH [Ste-1997]	Wasser [Cox-1984]	Ammoniak [Cox-1984]
$\Delta_f H^0 / \text{kJ mol}^{-1}$	-316,99	40,59	-484,52	-285,83	-45,94

Auch lässt sich die Zunahme von  $k_{\text{eff}}$  mit der Temperatur durch reaktionsmechanistische Gründe erklären. Beim Übergang in den überkritischen Bereich (350 - 390 °C) wird die protonenkatalysierte Dehydratisierungs- und Hydrolysereaktion nach einem ionischen Mechanismus aufgrund der geringen Dissoziationskonstante von Wasser nicht begünstigt. Folglich sind die Umsätze an Acetamid in diesem Bereich klein. In überkritischem Wasser erfolgt die Hydrolyse von Acetonitril und Acetamid hingegen nach einem homolytischen Mechanismus, wobei die in SCW vorliegenden Wassercluster direkt am elektrophilen Carbonylkohlenstoff des

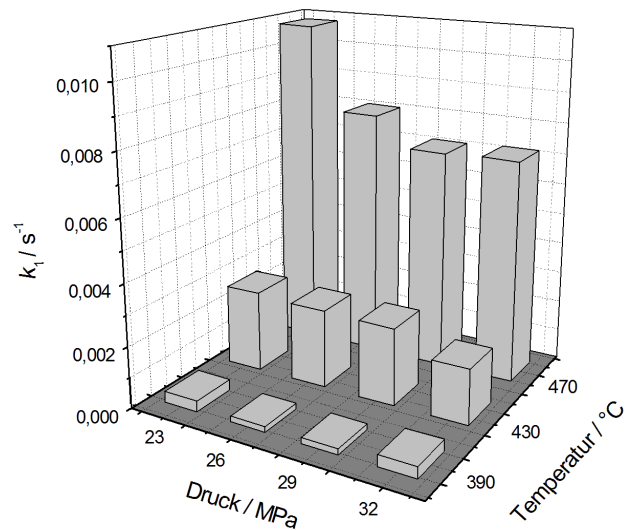
Nitrils bzw. Amids angreifen [Kle-1990, Mit-1997]. Durch die abfallende Dichte des Wassers bei höheren Temperaturen steht eine höhere Konzentration an freien OH-Gruppen für die nukleophile Addition von Wasser zur Verfügung, wodurch die Umsetzung begünstigt wird (s. Kapitel 2.2.2). Für die Dehydratisierung von Acetamid zu Acetonitril wäre ein radikalischer Mechanismus denkbar, der bereits für die Dehydratisierung von Polyolen vorgeschlagen wurde [Büh-2002].

Vergleicht man die ermittelten Werte von  $k_{\text{eff}}$  mit den literaturbekannten Werten von *Mittelstädt* [Mit1997], werden übereinstimmende Ergebnisse bei Temperaturen unter 400 °C erhalten, wobei die eigenen Werte in SCW höher sind. Hierbei gilt es zu erwähnen, dass in beiden Arbeiten unterschiedliche Anfangs-Konzentrationen an Acetamid verwendet wurden. Während Mittelstädt die Umsetzung einer wässrigen 5 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid-Lösung untersuchte, betrug die Mindestkonzentration der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Lösungen 10 % (g g<sup>-1</sup>). Hierbei kann die Umsetzung mit einer höheren Edukt-Konzentration zu einer gesteigerten Produktion von Essigsäure führen, welches eine autokatalysierte Wirkung haben könnte. Bestätigt werden konnte diese Annahme durch Zusatz von Essigsäure in eine Acetamid-Lösung, was einen umsatzsteigernden Effekt hatte (s. Kapitel 4.2.3.4).

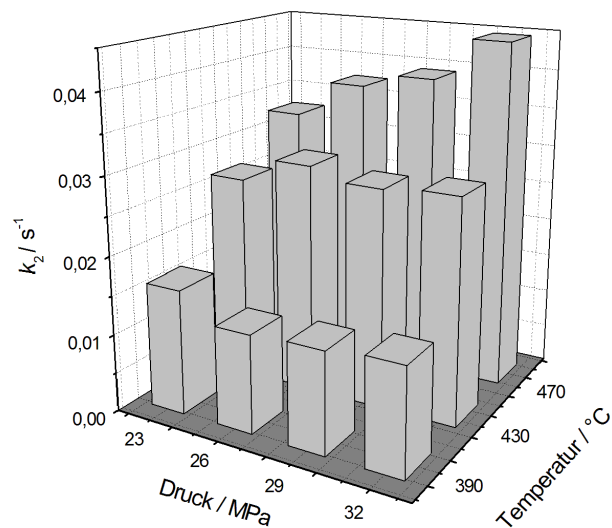
**Tabelle 4-16:** Vergleich der ermittelten Werte von  $k_{\text{eff}}$  bei der Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid-Lösung mit Literaturwerten [Mit-1997].

Eigene Messung			Literatur		
$T / ^\circ\text{C}$	$p / \text{MPa}$	$k_{\text{eff}} / \text{s}^{-1}$	$T / ^\circ\text{C}$	$p / \text{MPa}$	$k_{\text{eff}} / \text{s}^{-1}$
350	23	6,5E-03	350	23	6,8E-03
	26	6,2E-03		25	6,2E-03
	29	7,0E-03		28	7,0E-03
430	23	2,9E-02	450	23	2,2E-02
	26	3,2E-02		25	2,1E-02
	29	3,1E-02		28	2,2E-02
	32	3,1E-02		32	1,5E-02

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  der Dehydratisierung von Acetamid ist aufgrund der sehr geringen Reaktionsgeschwindigkeit nur in SCW möglich. Übersichtshalber werden daher in Abbildung 4-52 und Abbildung 4-53 die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Reaktionen von 390 - 470 °C und 23 - 32 MPa gezeigt. Hierbei ist zu erkennen, dass  $k_1$  deutlich stärker von der Temperatur abhängt als  $k_2$ . Somit lässt sich durch eine Temperaturerhöhung eine Steigerung der Selektivität zu Acetonitril beobachten.



**Abbildung 4-52:** Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  der Umsetzung von Acetamid in Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drücken.



**Abbildung 4-53:** Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  der Umsetzung von Acetamid in Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drücken.

Thermodynamisch lässt sich dieses Verhalten durch Beobachtung der freien Reaktionsenthalpie begründen. Diese lässt sich unter Annahme der Temperaturunabhängigkeit der Reaktionsenthalpie und -entropie durch folgende Gleichung 4-16 wiedergeben:

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T\Delta S_R \quad (4-16)$$

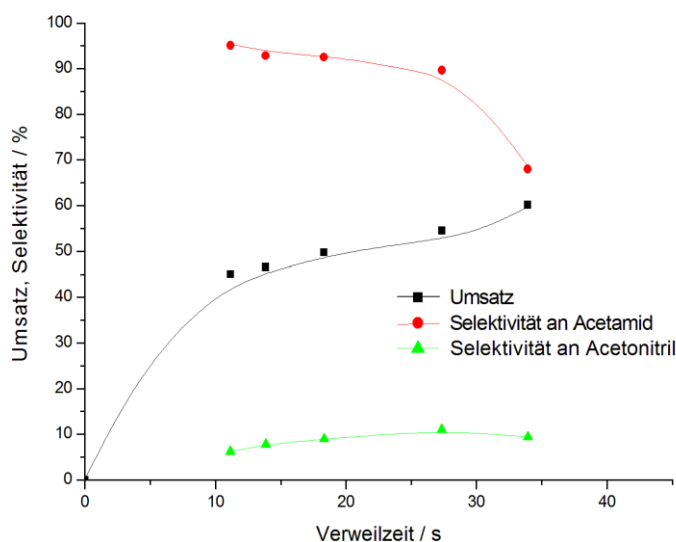
$\Delta G_R$	freie Reaktionsenthalpie / $\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta H_R$	Reaktionsenthalpie / $\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta S_R$	Reaktionsentropie / $\text{kJ mol}^{-1}$
$T$	Temperatur / K

Die Reaktionen des Acetamids unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Reaktionsentropien. Während die Reaktionsenthalpien wie oben bereits erwähnt für beide Reaktionen positiv sind und ähnliche Größen besitzen ( $71,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Dehydratisierung und  $72,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die Hydrolyse) nimmt die Reaktionsentropie bei der Dehydratisierung aufgrund der Wasserabspaltung zu, während sie bei der Hydrolyse durch Reaktion mit Wasser und Abspaltung von Ammoniak annähernd gleich bleibt. Somit resultiert durch Temperaturerhöhung eine Abnahme der freien Reaktionsenthalpie für die Dehydratisierung von Acetamid, wodurch die Reaktion begünstigt wird. Hingegen hat die Temperatur bei der Hydrolyse von Acetamid keinen Effekt auf die freie Reaktionsenthalpie, die nahezu konstant gleich der Reaktionsenthalpie ist und somit einen positiven Wert besitzt.

#### 4.2.4. Ammoniumacetat zu Acetonitril

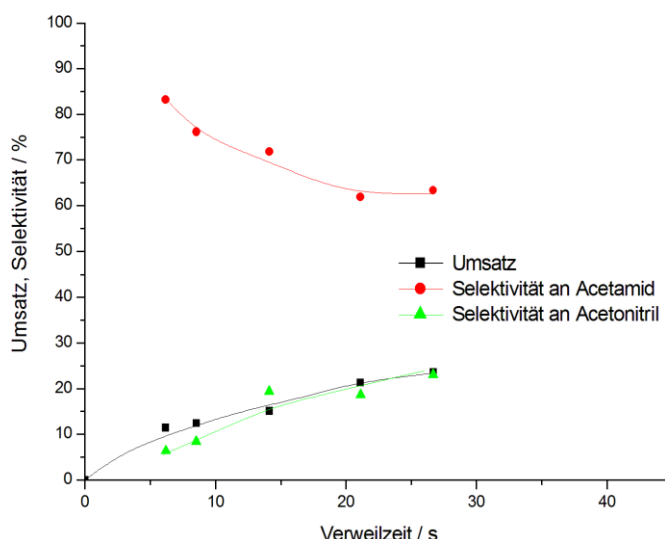
Die Herstellung von Acetonitril aus Ammoniumacetat in wässriger Lösung wurde bei  $430^\circ\text{C}$  und  $500^\circ\text{C}$  sowie 23 MPa untersucht. Es wurde sowohl eine hochkonzentrierte Ammoniumacetat-Lösung mit einer Konzentration von 50 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) als auch eine Mischung aus Essigsäure und Ammoniak eingesetzt, die ein molares Verhältnis von Essigsäure zu Ammoniak von 1,67 : 1 bei einer Essigsäure-Konzentration von 10 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) hatte. In Abbildung 4-54 sind die erhaltenen Ergebnisse bei der Untersuchung der konzentrierten Lösung bei  $430^\circ\text{C}$  dargestellt. Es werden Umsätze zwischen 45 und 60 mol-% erhalten, wobei die Selektivität zu Acetonitril mit steigender Verweilzeit bis 30 s leicht steigt. Auffallend sind der starke Umsatz-Anstieg sowie fallende Selektivitäten zu beiden Produkten bei der längsten Verweilzeit. Hierbei findet eine Zersetzungsreaktion der Essigsäure statt, die sich durch Verschiebung der Gleichgewichte und fallende TRC-Werte bis 86 mol-% bemerkbar macht.





**Abbildung 4-54:** Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit der Verweilzeit bei der Umsetzung einer wässrigen 50 % (g g<sup>-1</sup>) Ammoniumacetat-Lösung bei 430 °C und 23 MPa.

Hingegen werden bei der Untersuchung der niedrig konzentrierten Mischung geringere Umsätze trotz einer höheren Reaktionstemperatur erreicht (s. Abbildung 4-55). Auch wird Essigsäure nur in geringen Mengen decarboxyliert, wobei die minimale Kohlenstoffwiederfindung 96 mol-% bei der längsten gemessenen Verweilzeit beträgt. Diese Beobachtung deckt sich mit den Erkenntnissen der oben beschriebenen Stabilitäts-Untersuchung einer wässrigen 10 % (g g<sup>-1</sup>) Essigsäure-Lösung (s. Kapitel 4.2.3.6). Somit kann festgestellt werden, dass die Decarboxylierungsreaktion bei höheren Konzentrationen des Salzes bei tieferen Temperaturen ausgelöst wird. Auch ein Protonen-Überschuss, wie dies im Falle der vorliegenden Essigsäure/Ammoniak-Mischung vorliegt, führt nicht zu den deutlich höheren Umsätzen inklusive der Decarboxylierung wie im Falle der hoch konzentrierten Ammoniumacetat-Lösung. Hinsichtlich der Selektivität werden erwartungsgemäß höhere Selektivitäten an Acetonitril bei der höheren Reaktionstemperatur erreicht. Diese beträgt bei 500 °C und 27 s Verweilzeit maximal 23 mol-%.

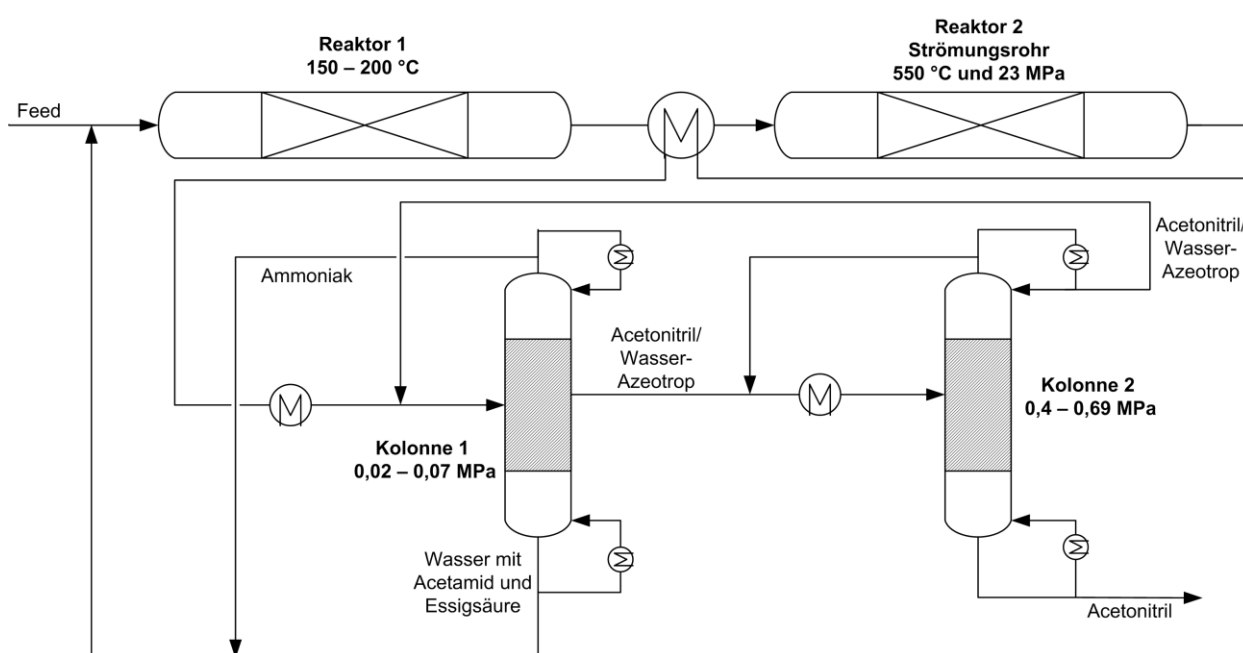


**Abbildung 4-55:** Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit der Verweilzeit bei der Umsetzung eines wässrigen Gemisches aus 10 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) bzw.  $1,67 \text{ mol L}^{-1}$  Essigsäure und  $1 \text{ mol L}^{-1}$  Ammoniak bei  $500^\circ\text{C}$  und 23 MPa.

#### 4.2.5. Verfahrensvorschlag

Auf der Grundlage der Erkenntnisse der vorliegenden Untersuchungen kann ein Verfahrenskonzept für die Herstellung von Acetonitril aus wässrigen Essigsäure/Ammoniak-Mischungen vorgeschlagen werden (s. Abbildung 4-56). Der Prozess zeichnet sich durch eine zweistufige Umsetzung sowie eine zweistufige Aufarbeitung durch Rektifikation mit anschließender Rückführung aus. Hierbei erfolgt zunächst die Herstellung von Acetamid durch Ammonolyse von Essigsäure bei Temperaturen bis  $200^\circ\text{C}$  und langen Verweilzeiten in Reaktor 1 [Lin-1929]. Da diese Gleichgewichtsreaktion in homogener wässriger Phase literaturbekannt ist, wurde auf eine reaktionstechnische Optimierung des ersten Reaktionsschritts verzichtet, s. Kapitel 2.2.2. Die erhaltene erste Produktlösung wird vorgeheizt und anschließend in einem Strömungsreaktor unter überkritischen Bedingungen des Wassers bei z.B.  $550^\circ\text{C}$ , 23 MPa und einer Verweilzeit von maximal 10 s umgesetzt. Zur Vorheizung kann der Wärmeaustausch mit dem heißen Produktstrom aus dem zweiten Reaktor dienen. Die Aufarbeitung erfolgt nach dem Konzept der in DE 60108962 beschriebenen Zweidruck-Rektifikation, wobei einige Modifikationen aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzungen der Ströme gemacht wurden [God-2006]. In der ersten Kolonne, die bei einem Druck von 0,02 - 0,07 MPa betrieben wird, erfolgt zunächst die hauptsächliche Abtrennung eines Acetonitril/Wasser-Azeotropes von Ammoniak und den Schwersiedlern Acetamid, Essigsäure und Wasser. Das Azeotrop aus der ersten Seitenabzugsfraktion hat hierbei eine typische Zusammensetzung von 82 - 90 % ( $\text{g g}^{-1}$ )

Acetonitril und 6 - 8 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Wasser. In der zweiten Rektifikationskolonne, die bei einem Druck von 0,4 - 0,69 MPa betrieben wird, erfolgt die abschließende Abtrennung von Acetonitril, welches mit einer Reinheit von mindestens 99 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) aus einem unteren Seitenabzug entnommen wird. Als Kopfprodukt fällt ein mit Wasser angereichertes Acetonitril/Wasser-Azeotrop an, welches in bestimmten Anteilen in die beiden Rektifikationskolonnen zurückgeführt wird. Auch wird das Sumpfprodukt aus der zweiten Kolonne, die mit Acetonitril, Acetamid und Essigsäure angereichert ist, in die erste Kolonne zurückgeführt. Insgesamt zeichnet sich das Verfahrenskonzept durch eine stoffliche Effizienz infolge der fehlenden Nebenprodukt-Bildung und der Möglichkeit einer Rückführung der Produktströme (Kopf- und Sumpfstrom aus Kolonne 1) in einem Kreisprozess aus.



**Abbildung 4-56:** Vorgeschlagenes einfaches Verfahrensfliessbild zur Herstellung von Acetonitril aus wässrigen Essigsäure/Ammoniak-Mischungen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zur Herstellung von Acetonitril aus Ammoniumacetat bzw. Acetamid zeigen, dass signifikante Mengen an Acetonitril ohne Zugabe eines Katalysators unter überkritischen Bedingungen des Wassers erhalten werden. So wird durch Dehydratisierung von Acetamid bei 550 °C, 23 MPa und 10 s Verweilzeit eine Acetonitril-Ausbeute von 31 mol-% erreicht, wobei als weiteres Produkt lediglich Ammoniumacetat entsteht und die Kohlenstoffwiederfindung nahezu vollständig ist. Höhere Temperaturen und Verweilzeiten führen zu Selektivitätsverlusten infolge der Decarboxylierung von Essigsäure.

---

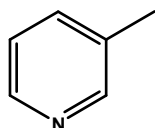
Die erhaltenen Ergebnisse ermöglichen die Herstellung von Acetonitril ausgehend von Ammoniumacetat über ein zweistufiges Verfahren in wässriger Phase. Hierbei wird zunächst in einer ersten Verfahrensstufe Acetamid über eine Gleichgewichts-Reaktion bei Temperaturen unter 200 °C hergestellt und in einer zweiten Verfahrensstufe bei überkritischen Bedingungen des Wassers zu Acetonitril dehydratisiert. Nach erfolgter Aufarbeitung der Produktlösung können nicht reagiertes bzw. durch Gleichgewichtsreaktionen gebildetes Ammoniumacetat und Acetamid zurückgeführt werden, wodurch stoffliche Verluste vollständig verhindert werden.

---

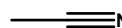
## 5. Zusammenfassung und Ausblick

---

In der vorliegenden Arbeit wurde die Veredelung biomassebasierter Chemikalien zu den industriell relevanten Zwischenprodukten 3-Methylpyridin und Acetonitril durch thermische bzw. thermisch/homogenkatalytische Umsetzungen in nah- und überkritischem Wasser untersucht.



3-Methylpyridin



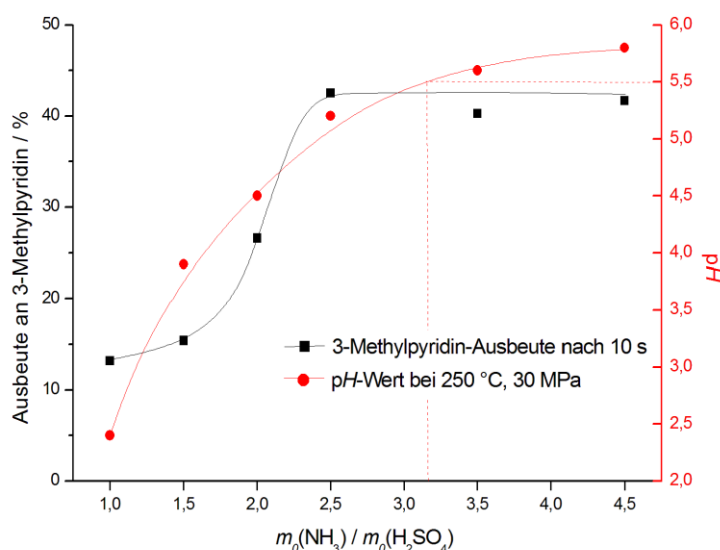
Acetonitril

### *3-Methylpyridin*

Basierend auf Untersuchungen zur homogenkatalysierten Dehydratisierung von Glycerol zu Acrolein in nah- und überkritischem Wasser wurde ein kontinuierliches Verfahren zur Produktion von 3-Methylpyridin aus *in-situ* gebildetem Acrolein erarbeitet. Diese Prozessführung ermöglicht die schnelle Weiterverarbeitung des Intermediats Acrolein ohne Druckentspannung und macht die Lagerung sowie den Transport des reaktiven und toxischen Zwischenproduktes überflüssig. Somit kann die biobasierte Wertschöpfungskette ausgehend von der Plattformchemikalie Glycerol um eine weitere Veredelungsstufe erweitert werden.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag auf den Messungen zur Umsetzung von Acrolein mit heißem ammoniumsalzhaltigen Wasser in einem Temperaturbereich zwischen 175 - 300 °C bei Drücken von 25 bis 35 MPa in einem Strömungsrohrreaktor.

Die Optimierung der reaktionstechnischen Parameter erfolgte durch umfassende Untersuchung des Umsatz- und Selektivitätsverhaltens von Acrolein zum Zielprodukt 3-Methylpyridin mit besonderem Hinblick auf den Einfluss des pH-Wertes. Es stellte sich heraus, dass Ausbeuten von knapp 50 % ( $\text{mol mol}^{-1}$ ) durch überstöchiometrische Zugabe eines Ammoniumsalzes erhalten werden, wobei der optimale pH-Bereich der Reaktionslösung zwischen leicht sauer bis basisch liegen sollte (s. Abbildung 5-1).



**Abbildung 5-1:** Einfluss des pH-Wertes auf die Ausbeute an 3-Methylpyridin bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % ( $\text{g g}^{-1}$ ) Acrolein-Lösung mit unterschiedlichen Ammoniak/Schwefelsäure-Mischungen ( $88,9 \text{ mmol kg}^{-1}$  Ammoniak) bei 250 °C, 30 MPa und 10 s Verweilzeit. Die gestrichelte Linie stellt den Übergang vom sauren ins basische und umgekehrt bei gegebenen Reaktionsbedingungen dar.

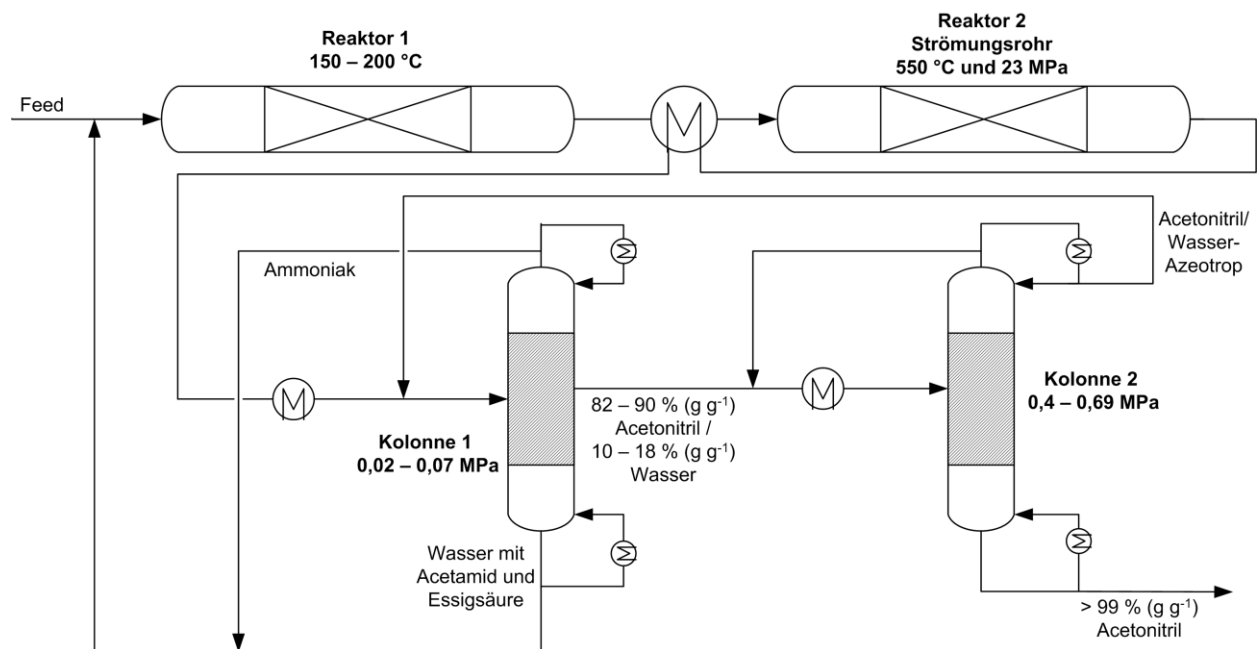
Das entwickelte Verfahren zeichnet sich gegenüber den klassischen auf fossilen Ressourcen basierenden Verfahren in der Gasphase durch eine selektive Gewinnung von 3-Methylpyridin ohne Koppelproduktion von Pyridin und/oder Pyridin-Derivaten aus, so dass ein weiterer Aufarbeitungsschritt entfällt. Die primäre Trennung von 3-Methylpyridin aus der wässrigen salzhaltigen Lösung via Extraktion kann selektiv durch Toluol erfolgen, welches sich als geeignetes Extraktionsmittel erwiesen hat. Die durch Nebenreaktionen gebildeten linearen Aldehyde Acetaldehyd und Formaldehyd können durch Rückführung der abgetrennten wässrigen Lösung als zusätzliche Acrolein-Quelle dienen.

Nachteilig im vorliegenden Verfahren und Gegenstand künftiger Forschungsarbeiten ist die geringe Acrolein-Ausbeute durch homogenkatalysierte Dehydratisierung von Glycerol. Hierbei könnte der Einsatz von heterogenen sauren Katalysatoren in wässrigen Medien einen Ansatz zur Ausbeute-Optimierung liefern. Gelingt dies bei moderateren Temperaturen um 250 °C, könnte zudem die direkte einstufige Synthese zu 3-Methylpyridin mit hohen Selektivitäten erfolgen, da Selektivitätsverluste durch Nebenproduktbildung infolge zu hoher Temperaturen und hoher pH-Werte vermieden wären.

## Acetonitril

Die großtechnische Gewinnung von Acetonitril erfolgt heute vorwiegend durch heterogen katalysierte Ammonoxidation von Propylen nach dem *Sohio*-Verfahren [Wei-1998]. Hierbei fällt Acetonitril als Nebenprodukt von Acrylnitril in geringen Mengen ( $3 - 4 \% \text{ (g g}^{-1}\text{)}$ ) an, wodurch zwangsläufig die Verfügbarkeit und der Preis an die Nachfrage an Acrylnitril gekoppelt sind. Zur Etablierung eines konstanten Angebotes und Minderung der Marktpreis-Schwankungen ist die Entwicklung unabhängiger und nachhaltiger Prozesse wünschenswert.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch Umsetzung von Ammoniumacetat und/oder Acetamid in nah- oder überkritischem Wasser Acetonitril selektiv hergestellt werden kann. Hierbei erfolgt die Bildung aus dem Ammoniumsalz über Acetamid als Zwischenprodukt. Durch Dehydratisierung von Acetamid bei  $550^\circ\text{C}$  und 23 MPa in einem Strömungsrohrreaktor konnten Ausbeuten bis 31 mol-% bezüglich Acetamid erreicht werden. Das vorgeschlagene Produktionsverfahren ist in Abbildung 5-2 dargestellt.



**Abbildung 5-2:** Neues kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Acetonitril aus Essigsäure/Ammoniak-Mischungen in *SCW*. Die Aufarbeitung von Acetonitril erfolgt hier beispielhaft durch Zweidruckdestillation.

Vorteilhaft bei diesem Verfahren ist die Herstellung von Acetonitril mit hohen Raum/Zeit-Ausbeuten ohne Bildung von Nebenprodukten und Verwendung eines Katalysators. So liegen

---

nach erfolgter Reaktion lediglich Ammoniumacetat und Acetamid als weitere Komponenten neben Acetonitril vor, die durch Rückführung des aufgearbeiteten Produktstroms wiederum als Edukte eingesetzt werden können. Durch Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen lässt sich somit Acetonitril wirtschaftlich durch einen Kreislaufprozess ohne stoffliche Verluste gewinnen.

Zur Evaluierung des beschriebenen Verfahrens müsste zunächst die Ammonolyse von Essigsäure im ersten Reaktionsschritt näher erforscht werden. Die Optimierung der reaktionstechnischen Parameter sollte hierbei durch Anpassung an die optimalen Betriebsbedingungen der Dehydratisierung von Acetamid zum Zielprodukt erfolgen. Daher sind zur Vermeidung zusätzlicher Betriebskosten durch nachfolgende Kompression die Untersuchungen bei hohen Drücken ( $p > 20$  MPa) durchzuführen.



---

## 6. Literaturverzeichnis

---

- [Aki-2002] N. Akiya, P. E. Savage, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2725-2750.
- [An-1983] X. An, M. Mansson, *J. Chem. Therm.* **1983**, *15*, 287-293.
- [Ang-1995] P. J. Angevine, C. T.-W. Chu, T. C. Potter, Mobil Oil, **1995**, US 5395 940.
- [Ant-1980] V. V. Antonova, T. I. Ovchinnikova, V.F. Ustavshchikov, V. K. Promonenkov, *Z. Organ. Khim.* **1980**, *16*(3), 547-551.
- [Ant-1985a] M. J. Antal, W. S. L. Mok, J. C. Roy, A. T. Raissi, D. G. M. Anderson, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1985**, *8*(1-4), 291-303.
- [Ant-1985b] M. J. Antal Jr., A. Brittain, C. DeAlmeida, S. Ramayya, *Am. Chem. Soc. Div. Fuel Chem.* **1985**, *30*(3), 78-87.
- [Ant-1987] M. J. Antal Jr., A. Brittain, C. DeAlmeida, W. Mok, S. Ramayya, *Energy from Biomass and Wastes* **1987**, *10*, 865-877.
- [Ant-1990] M. J. Antal Jr., W. S. L. Mok, *Carbohydr. Res.* **1990**, *199*(1), 111-115.
- [Ara-2002] Y. Arai, T. Sako, Y. Takebayashi, *Supercritical Fluids: molecular Interactions, physical Properties and new applications*, Springer Verlag, Berlin **2002**.
- [Arn-2010] D. Arntz, A. Fischer, M. Höpp, S. Jacobi, J. Sauer, T. Ohara, T. Sato, N. Shimizu, H. Schwind, *Acrolein and Methacrolein in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th edition, John Wiley & Sons, electronic release **2010**.
- [Ass-2008] E. Asselin, A. Alfantazi, S. Rogak, *Corrosion* **2008**, *64*(4), 301-314.
- [Atk-1996] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 2. Auflage, VCH, Weinheim **1996**.
- [Bar-1975] D. S. Barnes, G. Pilcher, *J. Chem. Therm.* **1975**, *7*, 377-382.
- [Bau-2010] R. Bauer, D. A. Cowen, A. Crouch, *J. Agric. Food Chem.* **2010**, *58*(6), 3243-3250.
- [Baz-1989] A. G. Bazanov, G. I. Ryleev, N. A. Dobrzhitskii, I. V. Dmitrienko, T. G. Babenko, I. I. Rostovskaya, N. M. Dogil, L. A. Lavrent'eva, USSR, **1989**, SU 1490 110.
- [Bel-1941] R.P. Bell, *Acid-Base Catalysis*, Clarendon Press, Oxford **1941**.
- [Bes-1977] H. Beschke, H. Friedrich, *Chem. Zeit.* **1977**, *101*, 377-383.
- [Bes-1978] H. Beschke, H. Friedrich, Degussa **1978**, DE 2703 070.
- [Bic-2005] M. Bicker, *Dissertation*, TU Darmstadt **2004**.
- [Boe-2004] M. Boero, T. Ikeshoji, C. C. Liew, K. Terakura, M. Parrinello, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*(20), 6280-6286.

- 
- [Brö-1999] D. Bröll, C. Kaul, A. Krämer, P. Krammer, T. Richter, M. Jung, H. Vogel, P. Zehner, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3180-3196.
- [Bus-2009] H. Busch, *Diplomarbeit*, TU-Darmstadt **2009**.
- [Büh-2002] W. Bühler, E. Dinjus, H. J. Ederer, A. Kruse, C. Mas, *J. Supercrit. Fluids* **2002**, *22(1)*, 37-53.
- [Cal-1960] J. L. Callahan, R. W. Foreman, F. Veatch, Standard Oil, **1960**, US 2941 007.
- [Cha-1980] C. D. Chang, W. H. Lang, Mobil, **1980**, US 4220 783.
- [Che-2010] H. Cheung, R. S. Tanke, G. P. Torrence, *Acetic Acid in: Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th edition, John Wiley & Sons, electronic release **2010**.
- [Chi-1906] A. E. Chichibabin, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1906**, *37*, 1229.
- [Chi-1924] A. E. Chichibabin, *J. Prakt. Chem.* **1924**, *107*, 122-128.
- [Chr-2010] R. Christoph, B. Schmidt, U. Steinberner, W. Dilla, R. Karinen, *Glycerol in: Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th edition, John Wiley & Sons, electronic release **2010**.
- [Cor-2007] A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *Chem. Rev.* **2007**, *107(6)*, 2411-2502.
- [Cox-1984] J. D. Cox, D. D. Wagman, V. A. Medvedev, *CODATA Key Values for Thermodynamics*, 1<sup>st</sup> edition, Hemisphere Publishing Corp., New York **1984**.
- [Dai-1981] Daicel Chemical, **1981**, JP 5602 6546.
- [Dai-2004] Z. Dai, B. Hatano, H. Tagaya, *Appl. Catal. A* **2004**, *258(2)*, 189-193.
- [Dar-1978] D. J. Irvine, ICI, **1978**, US 4089 863.
- [Dau-1979] G. Daum, H. Richtzenhain, Dynamit Nobel, **1979**, DE 2519 529.
- [Dav-1995] D. T. Davies, *Aromatische Heterocyclen*, VCH, Weinheim **1995**.
- [Dua-2007] P.-G. Duan, X. Wang, L.-Y. Dai, *Chem. Eng. Technol.* **2007**, *30(2)*, 265-269.
- [Eco-2001] ECOSSE Azeotrope Databank **2001**, [http://eweb.chemeng.ed.ac.uk/chem\\_eng/azeotrope\\_bank.html](http://eweb.chemeng.ed.ac.uk/chem_eng/azeotrope_bank.html)
- [Eld-1996] R. van Eldik, C. D. Hubbard, *Chemistry under Extreme or Non-Classical Conditions*, 1. Auflage, Wiley-VCH und Spektrum Verlag, Weinheim **1996**.
- [Eth-2010] Ethanol Producer Magazine, *Plant List* **2009**, <http://www.ethanolproducer.com/plant-list.jpg>
- [Eur-2003] European Parliament, *Directive 2003/30/EC of the European Parliament and the council* **2003**, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2003:123:0042:0046:EN:PDF>
- [Fis-1930] S. Fischl, H. Steiner, Schering Kahlbaum, **1930**, DE 512 226.

- 
- [Fis-1972] J. R. Fisher, H. L. Barnes, *J. Phys. Chem.* **1972**, 76, 90-99.
- [Fue-1976] H. Fuenten, H. Richtzenhain, W. Vogt, G. Bier, Dynamit Nobel, **1976**, DE 2514 004.
- [Gal-2004] S. I. Galanov, O. I. Sidorova, L. N. Kulina, A. K. Golovko, *Kataliz v Promyshlennosti* **2004**, 27-32.
- [Gel-1978] A. P. Gelbein, P. Janssen, H. Richtzenhain, Lummos, Dynamit Nobel, **1978**, DE 2729 072.
- [God-2006] P. Godbole, Innovene USA LLC, **2006**, DE 6010 8962 T2.
- [Gra-1984] J. I. Grayson, R. Dinkel, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 2100-2110.
- [Gri-1973] G. Grigoleit, R. Oberkobusch, G. Collin, K. Matern, Rütgerswerke, **1973**, DE 2203 384.
- [Haa-1984] C. Haar, J. S. Gallagher, *NBS/NRC Steam Tables*, Hemisphere Publishing, Washington DC **1984**.
- [Hal-1950] R. H. Hall, E. S. Stern, *J. Chem. Soc.* **1950**, 490-498.
- [Han-1964] R. Hank, H. Schilling, *Makromol. Chem.* **1964**, 76, 134-146.
- [Har-1972] H. R. Harold, Distillers, **1972**, DE 1670 514.
- [Hat-1948] L. F. Hatch, T. W. Evans, Shell Development Co., **1948**, US 2434 110.
- [Hea-1948] G. W. Hearne, M. L. Adams, Shell Development Co., **1948**, US 2451 485.
- [Hen-2004] W. Henk, *Dissertation*, TU Darmstadt **2004**.
- [Hir-1993] T. Hirth, E. U. Franck, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, 97, 1091-1098.
- [Hir-2006] T. Hirth, R. Busch, *Vortrag: Bewertung von nachwachsenden Rohstoffen, Prozessen und Plattformchemikalien zur Herstellung biobasierter Produkte*, DECHEMA/GVC Jahrestagung **2006**.
- [Hoe-1921] Hoechst, **1921**, GB 147 101.
- [Hof-1998] M. Hoffmann, M. S. Conradi, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102(1), 263-271.
- [Hom-1975] K.H. Homann, *Reaktionskinetik*, Steinkopff Verlag, Darmstadt **1975**.
- [Höl-1988] W. Hölderich, N. Götz, G. Fouquet, BASF, **1988**, DE 3634 259 A1.
- [Hun-2004] S. E. Hunter, P. E. Savage, *Chem. Eng. Sci.* **2004**, 59(22-23), 4903-4909.
- [Ido-1959] J. D. Idol, Sohio, **1959**, US 2904 580.
- [Ifa-2008] Institut zum Arbeitsschutz der Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung **2008**, <http://www.dguv.de/ifa/stoffdatenbank>.
- [Iku-1998] Y. Ikushima, K. Hatakeda, N. Saito, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108(14), 5855-5860.
- [Iye-1997] S. D. Iyer, M. T. Klein, *J. Supercrit. Fluids* **1997**, 10, 191-200.

- [Izz-1997] B. Izzo, C. L. Harrell, M. T. Klein, *AlChE J.* **1997**, 43(8), 2048-2058.
- [Izz-1999] B. Izzo, M. T. Klein, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 1183-1191.
- [Jak-1991] M. Jakubith, *Chemische Verfahrenstechnik*, VCH, Weinheim **1991**.
- [Kar-2000] K. Kharim, Y. S. Bhat, S. I. Zaheer, A. B. Nafisa, SABIC, **2000**, US 6143 928.
- [Kha-2004] M. S. Khan, S. N. Rogak, *J. Supercrit. Fluids* **2004**, 30, 359-373.
- [Kir-2010] R. E. Kirk, D. F. Othmer, *Pyridine and Pyridine Derivates in: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, electronic release **2010**.
- [Kle-1990] M. T. Klein, L. A. Torry, B. C. Wu, S. H. Townsend, *J. of Supercrit. Fluids* **1990**, 3, 222-227.
- [Klo-1986] M. Klose, J. I. Naberuchim, *Wasser-Struktur und Dynamik*, 1. Auflage, Akademie Verlag, Berlin **1986**.
- [Kra-1998] P. Krammer, *Dissertation*, TU Darmstadt **1998**.
- [Krä-1999] A. Krämer, S. Mittelstädt, H. Vogel, *Chem. Ing. Tech.* **1999**, 71, 261-267.
- [Kri-1998a] P. Kritzer, *Dissertation*, Universität Heidelberg **1998**.
- [Kri-1998b] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, *Corrosion* **1998**, 54(9), 689-699.
- [Kri-2000] P. Kritzer, N. Boukis, E. Dinjus, *Corrosion* **2000**, 56(11), 1093-1104.
- [Kri-2004] P. Kritzer, , *J. Supercrit. Fluids* **2004**, 29(1), 1-29.
- [Kru-2001] A. Kruse, *NACHRICHTEN-Forschungszentrum Karlsruhe* **2001**, 33(1), 59-70.
- [Lee-1992] D. Lee, E. F. Gloyna, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, 26, 1587-1593.
- [Len-2005] P. Lens, P. Westermann, M. Haberhauer, A. Moreno, *Biofuels for Fuel Cells*, IWA Publishing, London **2005**.
- [Li-2006] J. J. Li, *Name Reactions*, 3rd edition, Springer Verlag, Berlin Heidelberg **2006**.
- [Lin-1929] E. E. Lineken, G. H. Burrows, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 1106-1112.
- [Lin-2009] M. Lindinger, *Frankfurter Allgemeine Zeitung* **2009**, <http://www.faz.net/s/Rub2542FB5D98194DA3A1F14B5B01EDB3FB/Doc~E58113FA8960C4A48AAA29378E72D2122~ATpl~Ecommon~Scontent.html>
- [Log-1997] S. R. Logan, *Grundlagen der chemischen Kinetik*, VCH Wiley, Weinheim **1997**.
- [Luf-2002] G. Luft, *Skript zur Vorlesung „Chemie unter hohen Drücken“*, TU Darmstadt **2002**.
- [Mar-1975] W. L. Marshall, *Chemistry* **1975**, 48(2), 6-12.
- [Mar-1981] W. L. Marshall, E. U. Franck, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1981**, 10(2), 295-304.
- [Men-1984] N. Menshutkin, *J. Chem. Soc., Abstr.*, **1884**, 46, 836-837.
- [Mes-1988] R. E. Mesmer, W. L. Marshall, D. A. Palmer, J. M. Simonson, H. F. Holmes,

- J. Solution Chem.* **1988**, 17(8), 699-718.
- [Mes-1989] R. E. Mesmer, C. S. Patterson, R. H. Busey, H. F. Holmes, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7483-7490.
- [Mey-1995] J. C. Meyer, P. A. Marrone, J. W. Tester, *AIChE J.* **1995**, 41, 2108-2121.
- [Min-1971] Y. Minato, H. Nishinomiya, T. Niwa, Koei Chemical, **1971**, DE 2054 773.
- [Mit-1997] S. Mittelstädt, *Dissertation*, TU Darmstadt **1997**.
- [Miz-1996] T. I. Mizan, P. E. Savage, R. M. Ziff, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 403-408.
- [Müh-1970] M. Mühlstädt, H. J. Uebel, K. K. Moll, *J. Prakt. Chem.* **1970**, 312, 849-852.
- [Nag-2004] Y. Nagai, S. Morooka, N. Matubayasi, M. Nakahara, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 11635-11643.
- [Nic-1971] A. Nicholson, ICI, **1971**, GB 1240 928.
- [Nis-2005] NIST Chemistry WebBook, *NIST Standard Reference Database Number 69* **2005**, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [Ole-2005] Oleoline, *Glycerine Market Report 2005*, [http://www.oleoline.com/admin/oleoftp/marketreport/samples/Q\\_glycerine\\_sample.pdf](http://www.oleoline.com/admin/oleoftp/marketreport/samples/Q_glycerine_sample.pdf)
- [Osc-1988a] J. L. Oscarson, R. M. Izatt, P. R. Brown, Z. Pawlak, S. E. Gillespie, J. J. Christensen, *J. Solution Chem.* **1988**, 17(9), 841-863.
- [Osc-1988b] J. L. Oscarson, S. E. Gillespie, J. J. Christensen, R. M. Izatt, P. R. Brown, *J. Solution Chem.* **1988**, 17(9), 865-885.
- [Ott-2005] L. Ott, *Dissertation*, TU Darmstadt **2005**.
- [Ott-2006] L. Ott, M. Bicker, H. Vogel, *Green Chem.* **2006**, 8(2), 80-93.
- [Pag-2007] M. Pagliaro, R. Ciriminna, H. Kimura, M. Rossi, C. Della Pina, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46(24), 4434-4440.
- [Par-1970] D. G. Parks-Smith, C. Runcorn, ICI, **1970**, DE 2023 158.
- [Pen-1988] J. M. L. Penninger, *Fuel* **1988**, 67(4), 490-496.
- [Pit-1991] K. S. Pitzer, *Activity coefficients in electrolyte solutions*, 2<sup>nd</sup> edition, CRC Press, Boca Raton **1991**.
- [Ple-2002] H. von Plessen, *Sodium Sulfates in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6th edition, John Wiley & Sons, electronic release **2002**.
- [Pol-2010] P. Pollak, G. Romeder, F. Hagedorn, H.-P. Gelbke, *Nitriles in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th edition, John Wiley & Sons, electronic release **2010**.
- [Pre-1942] D. Pressman, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 1953-1957.
- [Qui-1965] A. S. Quist, W. L. Marshall, H. R. Jolley, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69(8), 2736-

- 2735.
- [Ram-1987] S. Ramayya, A. Brittain, C. DeAlmeida, W. Mok, M. J. Antal, *Fuel* **1987**, 66(10), 1364-1371.
- [Rav-1964] M. I. Ravich, V. Y. Borovaya, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1964**, 9(4), 952-974.
- [Reb-1982] W. Rebafka, G. Heilen, K. Halbritter, W. Franzischka, BASF, **1982**, DE 3104 765.
- [Ric-2002] T. Richter, *Dissertation*, TU Darmstadt **2002**.
- [Rim-1977] J. Rimmelin, G. Jenner, H. Abdi-Oskoui, *Bull. Soc. Chim. France* **1977**, 3-4(2), 341-344.
- [Ros-1974] C. B. Rosas, J. A. Wantuck, A. Kaufman, Merck, **1974**, DE 2337 087.
- [Sai-1999] M. Saihata, M. Katayama, N. Hitoshi, A. Toshiyuki, Showa Denko **1999**, JP 1102 9538
- [Sar-2010] M. Sarlea, S. Kohl, N. Blickhan, H. Vogel, *ChemSusChem* **2010**, 3(1), 85-90.
- [Sat-2004] T. Sato, S. Kurosawa, R. L. Smith Jr., T. Adschiri, K. Arai, *J. Supercrit. Fluids* **2004**, 29(1-2), 113-119.
- [Sav-1995] P. E. Savage, M. A. Smith, *Environ. Sci. Technol.* **1995**, 29, 216-221.
- [Sch-1883] Schulze, *J. Prakt. Chem. (Leipzig)* **1883**, 27(2), 512-517.
- [Sch-1950] H. Schulz, H. Wagner, *Angew. Chem.* **1950**, 62(5), 105-132.
- [Sch-1964] R. C. Schulz, *Angew. Chem.* **1964**, 76(9), 357-364.
- [Sch-1994] G. M. Schneider, *Applications of fluid mixtures and supercritical solvents: A survey in supercritical fluids*, Kluwer Academic Publishers, **1994**.
- [Sch-2000] S. Schlomski, *Dissertation*, TU Darmstadt **2000**.
- [Sch-2006] R. D. Schmid, *Taschenatlas der Biotechnologie und Gentechnik*, 2. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim **2006**.
- [Shi-2010] S. Shimizu, N. Watanabe, T. Kataoka, T. Shoji, N. Abe, S. Morishita, H. Ichimura, *Pyridine and Pyridine Derivates in: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th edition, John Wiley & Sons, electronic release **2010**.
- [Sid-2003] O. I. Sidorova, S. I. Galanov, L. N. Kirina, *Khimicheskaya Promyshlennost* **2003**, 80(10), 431-436.
- [Smi-1975] C. W. Smith, *Acrolein*, Dr. Alfred Hüthig Verlag, Heidelberg **1975**
- [Soa-2006] R. R. Soares, D. A. Simonetti, J. A. Dumestic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45(24), 3982-3985.
- [Ste-1997] W. V. Steele, R. D. Chirico, A. B. Cowell, S. E. Knipmeyer, A. Nguyen, *J. Chem. Eng. Data* **1997**, 42, 1052-1066.

- [Swi-1969] G. Swift, C. Runcorn, ICI, **1968**, DE-AS 1917 037.
- [Sub-1992] M. Subrahmanyam, S. J. Kulkarni, B. Srinivas, A. R. Prasad, *J. Ind. Chem. Soc.* **1992**, *69(10)*, 681-682.
- [Sue-2003] K. Sue, T. Usami, K. Arai, *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 1081-1084.
- [Sue-2004] K. Sue, K. Arai, *J. Supercrit. Fluids* **2004**, *28(1)*, 57-68.
- [Tay-2001] J. D. Taylor, J. I. Steinfeld, J. I. Tester, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40(1)*, 67-74.
- [Top-2010] S. Topham, *Carbon Dioxide in: Ullmann`s Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th edition, John Wiley & Sons, electronic release **2010**.
- [Uem-1980] M. Uematsu, E. U. Franck, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1980**, *9(4)*, 1291-1306.
- [Val-2004] V. M. Valyashko, *Phase equilibria of water-salt systems at high temperatures and pressures in: Aqueous Systems at Elevated Temperatures and Pressures*, Elsevier, London **2004**.
- [Vdb-2010] Verband der deutschen Biokraftstoffindustrie e. V. **2010**,  
<http://www.bio-kraftstoffverband.de/de/biodiesel/marktdaten.html>
- [Vet-1973] V. V. Vetrova, N. A. Rirova, B. F. Ustavshchikov, *Z. Prikladnoi Khim.* **1973**, *46(12)*, 2735-2740.
- [Vik-1974] J.-E. Vik, *Acta Chem. Scand. B* **1974**, *28*, 325-332.
- [Vol-1990] K. P. C. Vollhardt, *Organische Chemie*, 2. Auflage, VCH Verlags-Gesellschaft, Weinheim **1990**.
- [Wat-1970] Y. Watanabe, S. Takenaka, Nippon Kayaku, **1970**, JP 4503 9545.
- [Wat-2004] M. Watanabe, T. Sato, H. Inomata, R. L. Smith Jr., K. Arai, A. Kruse, E. Dinjus, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 5803-5821.
- [Wat-2007] M. Watanabe, T. Iida, Y. Aizawa, T. M. Aida, H. Inomata, *Biores. Technol.* **2007**, *98(6)*, 1285-1290.
- [Wea-1989] R. C. Weast, J. G. Grasselli, *CRC Handbook of Data on Organic Compounds*, 2<sup>nd</sup> Edition, CRC Press, Boca Raton **1989**.
- [Wei-1998] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie-Bedeutende Vor- und Zwischenprodukte*, 5. Auflage, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **1998**.
- [Xia-1996] T. Xiang, K. P. Johnston, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, *35(12)*, 4788-4795.
- [Xia-1997] T. Xiang, K. P. Johnston, *J. Solution Chem.* **1997**, *26(1)*, 13-30.
- [Zho-2008] C.-H. Zhou, J. N. Beltramini, Y.-X. Fan, G. Q. Lu, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37(3)*, 527-549.

---

## 7. Anhang

---

### 7.1. Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Folgende Abkürzungen und Symbole wurden im Text bzw. in den Tabellen und Abbildungen verwendet:

#### Exponenten und Indices

B	Base
c	kritisch ( <i>critical</i> )
r	reaktionsspezifisch
s	solvensspezifisch
S	Säure
W	Wasser

#### Lateinisches Alphabet

#### Einheit

A	Ausbeute oder präexponentieller Koeffizient oder <i>Debye-Hückel</i> -Konstante	% oder s <sup>-1</sup> oder —
Acet	Acetaldehyd	
AcN	Acetonitril	
AcNH <sub>2</sub>	Acetamid	
AcOH	Essigsäure	
Acr	Acrolein	
AD	Aussendurchmesser	mm bzw. in
BSTR	gerührter Batch-Reaktor ( <i>batch stirred tank reactor</i> )	
c	Stoffmengenkonzentration	mol L <sup>-1</sup>
C	Anzahl der Kohlenstoffatome pro Formeleinheit	
D	Selbstdiffusionskoeffizient	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
D <sub>ax</sub>	axialer Dispersionskoeffizient	m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
d <sub>F</sub>	Filmdicke der stationären Phase der GC-Säule	μm
E <sub>a</sub>	Aktivierungsenergie	kJ mol <sup>-1</sup>
EHS	2-Ethylhexansäure	
FID	Flammenionisationsdetektor	



Form	Formaldehyd	
FT	<i>Fourier-Transformation</i>	
$\Delta G_R$	freie Reaktionsenthalpie	$\text{kJ mol}^{-1}$
GC	Gaschromatographie	
Gly	Glycerol	
$\Delta_f H^0$	Standardbildungsenthalpie	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta_R H$	Reaktionsenthalpie	$\text{kJ mol}^{-1}$
$\Delta_R H^0$	Standardreaktionsenthalpie	$\text{kJ mol}^{-1}$
HPA	3-Hydroxypropionaldehyd	
HPLC	Hochleistung-Flüssigchromatographie ( <i>high performance liquid chromatography</i> )	
$I$	Ionenstärke	—
$ID$	Innendurchmesser	mm bzw. in
IR	Infrarot	
$k$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	$\text{s}^{-1}$ bzw. $(\text{mol L}^{-1})^{1-n}$
$K$	Dissoziationskonstante bzw. Gleichgewichtskonstante oder Verteilungskoeffizient	$\text{mol}^n \text{ kg}^{-n}$ oder —
$L$	Länge	mm bzw. m
lg	dekadischer Logarithmus	
ln	natürlicher Logarithmus	
$m$	Molalität oder Masse	$\text{mol kg}^{-1}$ oder —
MAK	Maximale Arbeitsplatz-Konzentration	
MeOH	Methanol	
MEP	5-Ethyl-2-methylpyridin	
MPy	3-Methylpyridin	
MS	Massenspektrometrie	
MTBE	Methyl-tert-butylether	
NMP	<i>N</i> -Methyl-2-pyrrolidon	
$n$	Stoffmenge	mol
$p$	Druck	MPa bzw. bar
PFBHA	2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylhydroxylamin	
$PFR$	idealer Strömungsrohrreaktor ( <i>plug flow reactor</i> )	
$pK$	negativer dekadischer Logarithmus der Dissoziationskonstante	
ppm	$10^{-6}$ ( <i>parts per million</i> )	

$r$	volumenbezogene Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$
$R$	universelle Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
RT	Raumtemperatur	
$S$	Selektivität	%
$\Delta S_R$	Reaktionsentropie	$\text{kJ mol}^{-1}$
sc	überkritisches ( <i>supercritical</i> )	
SCF	überkritisches Fluid ( <i>supercritical fluid</i> )	
SCW	überkritisches Wasser ( <i>supercritical water</i> )	
SCWO	Oxidation in überkritischem Wasser ( <i>supercritical water oxidation</i> )	
STP	Standardbedingungen ( <i>standard temperature and pressure</i> ), 25 °C und 0,1 MPa	
$T$	Temperatur	°C bzw. K
$T_{\text{sied}}$	Normalsiedetemperatur, 1013 hPa	
TRC	Wieder gefundener Kohlenstoff ( <i>total recovered carbon</i> )	%
$u$	Strömungsgeschwindigkeit	$\text{m s}^{-1}$
$U$	Umsatz	%
UV-vis	ultraviolett-sichtbar ( <i>visible</i> )	
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
$\Delta V^\#$	molares Aktivierungsvolumen	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$
$V_R$	Reaktorvolumen	$\text{cm}^3$
$z$	Ladungszahl	—

## Griechisches Alphabet

## Einheit

$\varepsilon_r$	relative Dielektrizitätskonstante	—
$\gamma$	Aktivitätskoeffizient	—
$\eta$	dynamische Viskosität	$\text{mPa s}$
$\rho$	spezifische Dichte	$\text{g cm}^{-3}$
$\nu$	stöchiometrischer Koeffizient	—
$\omega$	Konzentration	% ( $\text{g g}^{-1}$ )
$\tau$	Verweilzeit	s

---

## 7.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	Aufteilung der Rohstoffe in der chemischen Industrie [Hir-2006].	1
Abbildung 1-2:	Produktion und Absatz von Biodiesel in Deutschland in den Jahren 2000-2008 [Vdb-2010].	2
Abbildung 1-3:	Preisentwicklung des Glycerols ( $99,7\% \text{ (g g}^{-1}\text{)}$ ) in Europa und den USA zwischen 1995 und 2005 [Ole-2005].	3
Abbildung 1-4:	Biomasse-basierte Wertschöpfungsketten (ausgewählte Beispiele).	6
Abbildung 2-1:	$pT$ -Diagramm von Wasser [Kru-2001].	9
Abbildung 2-2:	Dichteabhängige Strukturänderung des Wassers im Phasendiagramm (schematisch) [Ott-2005].	11
Abbildung 2-3:	Darstellung der Dichte von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [Haa-1984].	12
Abbildung 2-4:	Darstellung des $pK_W$ -Wertes von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [Mar-1981].	13
Abbildung 2-5:	Darstellung der Dielektrizitätskonstante von Wasser in Abhängigkeit von Druck und Temperatur [Uem-1980].	14
Abbildung 2-6:	Anwendungsbereiche ausgewählter überkritischer Fluide [Ara-2002].	14
Abbildung 2-7:	$T$ - $\omega$ -Diagramme wässriger Lösungen von NaCl und Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bei 25 MPa [Rav-1964].	18
Abbildung 2-8:	Auftragung des dekadischen Logarithmus der Ammoniak-Dissoziation in Wasser gegen die Temperatur in Abhängigkeit des Druckes bzw. der Dichte [Mes-1988].	19
Abbildung 2-9:	Auftragung des dekadischen Logarithmus der ersten Dissoziationskonstante von Schwefelsäure gegen den dekadischen Logarithmus der Dichte (....Xia-1996, -- -- Qui-1965) [Xia-1996].	20
Abbildung 2-10:	Auftragung des dekadischen Logarithmus der Dissoziationskonstante von Essigsäure gegen die Temperatur - Messwerte bei 23 MPa (• Sue-2003) und Sättigungsdruck (□ Mes-1988, O Osc-1988b, Δ Fis-1972). Die durchgezogene Linie repräsentiert die Berechnung nach einem empirischem Modell [Sue-2003].	21
Abbildung 2-11:	Auftragung der gemessenen und berechneten $pH$ -Werte gegen den Quotienten der Anfangsmolalitäten von Ammoniak und Schwefelsäure in Abhängigkeit der Temperatur [Xia-1996].	23
Abbildung 2-12:	Auftragung des Umsatzes von Formaldehyd in nah- und überkritischem	

Wasser und der Selektivitäten der Produkte gegen die Temperatur bei 30 MPa und 120 s Verweilzeit [Kra-1998]. Die durchgezogenen Linien sind selbst eingefügt und dienen als optische Hilfe zur Verdeutlichung des Kurvenverlaufes.	30
Abbildung 2-13: Auftragung des Essigsäure-Umsatzes durch Hydrolyse und Oxidation in SCW gegen die Temperatur bei 24,6 MPa und 8 s Verweilzeit [Mey-1995].	36
Abbildung 3-1: Foto des verwendeten Edelstahl-BSTR (1: Edelstahlzylinder mit Magnetrührstäbchen, 2: Deckel mit Manometer und Auslassventil, 3: Kupferring).	57
Abbildung 3-2: Fließbild des verwendeten <i>Inconel</i> <sup>®</sup> -BSTR.	57
Abbildung 3-3: Schematische Darstellung der verwendeten einsträngigen Hochdruckanlage [modifiziert nach Ott-2005].	59
Abbildung 3-4: Fließbild der verwendeten zweisträngigen Hochdruckanlage (Ausschnitt bis zur Reaktoreinheit).	60
Abbildung 3-5: Fließbild der verwendeten zweisträngigen Hochdruckanlage (Ausschnitt ab der Reaktoreinheit).	61
Abbildung 3-6: Foto der verwendeten Gasmesszelle im FT-IR-Spektrometer (Fa. Bruker <sup>®</sup> ).	62
Abbildung 3-7: Fließbild der Reaktoreinheit für zweistufige Versuche.	63
Abbildung 3-8: Typische Temperatur-Zeit-Profile der verwendeten Batch-Reaktoren (links: Edelstahl-BSTR, rechts: <i>Inconel</i> <sup>®</sup> -BSTR). Die markierten Flächen entsprechen den einzelnen Versuchsphasen (schwarz: Aufheizung, schraffiert: Reaktion, grau: Abkühlung).	64
Abbildung 4-1: Chromatogramme einer Reaktorprobe der Dehydratisierung einer wässrigen 1 % (g g <sup>-1</sup> ) Glycerol-Lösung mit 7,5 mmol L <sup>-1</sup> ZnSO <sub>4</sub> bei 360 °C und 25 MPa (110 s) und anschließender Reaktion mit 30,8 mmol L <sup>-1</sup> (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> bei 225 °C und 25 MPa (50 s). Systeme von oben nach unten: DANI GC 1000, Shimadzu GC 17A, HPLC 2.	76
Abbildung 4-2: Gasphasen IR-Spektrum einer Reaktorprobe der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % g g <sup>-1</sup> (44,4 mmol L <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung mit 88,9 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumhydrogensulfat bei 350 °C und 30 MPa (60 s ).	77
Abbildung 4-3: Gasphasen IR-Spektrum einer Reaktorprobe der Umsetzung einer wässrigen 0,16 % g g <sup>-1</sup> (35,6 mmol L <sup>-1</sup> ) Acetaldehyd-Lösung mit 88,9 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumacetat bei 350 °C und 30 MPa (60 s ).	78
Abbildung 4-4: Gasphasen IR-Spektrum einer Reaktorprobe der Umsetzung einer	

	wässrigen 0,11 % g g <sup>-1</sup> (35,6 mmol L <sup>-1</sup> ) Formaldehyd-Lösung mit 88,9 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumacetat bei 275 °C und 30 MPa (60 s ).	79
Abbildung 4-5:	Einfluss von Zinksulfat auf die 3-Methylpyridin-Ausbeute bei der Umsetzung einer wässrigen 0,125 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung mit 22,3 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumsulfat sowie mit 3 mmol L <sup>-1</sup> und ohne Zinksulfatzusatz bei 360 °C und 30 MPa.	82
Abbildung 4-6:	Foto der Reaktoraussträge der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung mit 88,9 mmol L <sup>-1</sup> Acetamid bei 250 °C und 30 MPa (Verweilzeiten von links: 9 s, 15 s, 20 s, 25 s, 30 s, 60 s, 90 s).	84
Abbildung 4-7:	Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute von 3-Methylpyridin und Acetaldehyd sowie die Kohlenstoffwiederfindung bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung mit 44,4 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumsulfat bei 30 MPa und 30 s Verweilzeit.	85
Abbildung 4-8:	Einfluss der Temperatur auf den Umsatz von Acrolein und die Selektivität an 3-Methylpyridin bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung mit 44,4 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumsulfat bei 30 MPa.	85
Abbildung 4-9:	Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute an 3-Methylpyridin bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung mit 88,9 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumacetat bei 30 MPa.	89
Abbildung 4-10:	Einfluss der Temperatur auf die Selektivität an Form- und Acetaldehyd bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung mit 88,9 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumacetat bei 30 MPa.	89
Abbildung 4-11:	Einfluss des Druckes auf die Selektivität der Reaktionsprodukte bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung mit 88,9 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumacetat bei 225 °C.	90
Abbildung 4-12:	Einfluss der Art des Ammoniumsalzes auf den Umsatz von Acrolein und die Selektivität an 3-Methylpyridin bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung mit der vierfach stöchiometrischen Menge an Ammoniumsalz (44,4 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumsulfat, -hydrogenphosphat; 88,9 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumacetat, -hydrogensulfat und dihydrogenphosphat) bei 250 °C und 30 MPa.	91
Abbildung 4-13:	Einfluss der Art des Ammoniumsalzes auf die Ausbeute an Acetaldehyd bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung mit der vierfach stöchiometrischen Menge an Ammoniumsalz (44,4 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumsulfat; 88,9 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumacetat, -hydrogensulfat und	

dihydrogenphosphat) bei 250 °C und 30 MPa.	92
Abbildung 4-14: Einfluss der Art des Ammoniumsalzes auf die Selektivität an Acetaldehyd bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung mit der vierfach stöchiometrischen Menge an Ammoniumsalz (44,4 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumsulfat; 88,9 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumacetat, -hydrogensulfat) bei 350 °C und 30 MPa.	93
Abbildung 4-15: Einfluss des pH-Wertes auf die Ausbeute an 3-Methylpyridin bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung mit unterschiedlichen Ammoniak/Schwefelsäure-Mischungen (88,9 mmol kg <sup>-1</sup> Ammoniak) bei 250 °C, 30 MPa und 10 s Verweilzeit. Die gestrichelte Linie stellt den Übergang vom sauren ins basische und umgekehrt bei gegebenen Reaktionsbedingungen dar.	94
Abbildung 4-16: Einfluss der Verweilzeit auf die Ausbeute an 3-Methylpyridin bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung mit unterschiedlichen Salzmischungen aus Ammoniumdihydrogen-phosphat und Ammoniumsulfat (88,9 mmol kg <sup>-1</sup> Ammoniumionen) bei 250 °C und 30 MPa.	95
Abbildung 4-17: Einfluss verschiedener anorganischer Zusätze (11,1 mmol L <sup>-1</sup> Natrium-, Kalium- und Cäsiumsulfat; 2,8 mmol L <sup>-1</sup> Cersulfat) auf den Umsatz bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung mit der dreifach stöchiometrischen Menge an Ammoniumsulfat (33,3 mmol L <sup>-1</sup> ) bei 250 °C und 30 MPa.	96
Abbildung 4-18: Einfluss der zugesetzten Menge an Natriumsulfat auf den Umsatz bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung mit der dreifach stöchiometrischen Menge an Ammoniumsulfat (33,3 mmol L <sup>-1</sup> ) bei 250 °C und 30 MPa.	98
Abbildung 4-19: Einfluss verschiedener organischer Zusätze (44,4 mmol L <sup>-1</sup> ) auf die Ausbeuten von 3-Methylpyridin und Acetaldehyd bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung mit der vierfach stöchiometrischen Menge an Ammoniumsulfat (44,4 mmol L <sup>-1</sup> ) bei 225 °C und 30 MPa.	99
Abbildung 4-20: Einfluss verschiedener Ammoniak-Quellen auf die Ausbeute 3-Methylpyridin bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung mit der vierfach stöchiometrischen Menge der Ammoniak-	

Quelle (44,4 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumsulfat und Harnstoff; 88,9 mmol L <sup>-1</sup> Acetamid) bei 250 °C und 30 MPa.	100
Abbildung 4-21: Einfluss der Acrolein-Konzentration auf das Umsatz- sowie das Selektivitätsverhalten bzgl. 3-Methylpyridin bei der Umsetzung einer wässrigen Acrolein-Lösung mit 44,4 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumsulfat bei 125 °C und 30 MPa.	101
Abbildung 4-22: Einfluss der Ammoniumacetat-Konzentration auf das Umsatz- sowie das Selektivitätsverhalten bzgl. 3-Methylpyridin bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung (44,4 mmol L <sup>-1</sup> ) bei 225 °C und 30 MPa.	102
Abbildung 4-23: Einfluss der Ammoniumsulfat-Konzentration auf das Umsatz- sowie das Selektivitätsverhalten bzgl. 3-Methylpyridin bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung (44,4 mmol L <sup>-1</sup> ) bei 250 °C und 30 MPa.	103
Abbildung 4-24: Einfluss der Ammoniumsulfat-Konzentration auf das Selektivitätsverhalten bzgl. Acetaldehyd bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung (44,4 mmol L <sup>-1</sup> ) bei 250 °C und 30 MPa.	103
Abbildung 4-25: Einfluss der Temperatur auf den Umsatz einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung bei 30 MPa.	104
Abbildung 4-26: Einfluss der Temperatur auf den Umsatz einer wässrigen 35,6 mmol L <sup>-1</sup> Aldehyd-Lösung ((0,16 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetaldehyd bzw. 0,11 % (g g <sup>-1</sup> ) Formaldehyd)) mit 44,4 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumsulfat bei 30 MPa.	105
Abbildung 4-27: Einfluss der Temperatur auf den Umsatz einer wässrigen Formaldehyd-Lösung (35,6 mmol L <sup>-1</sup> und 17,8 mmol L <sup>-1</sup> ) mit 88,9 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumacetat bei 30 MPa.	106
Abbildung 4-28: Einfluss der Ammoniumacetat-Konzentration, der Zinksulfat-Konzentration sowie des Druckes auf die Ausbeute an 3-Methylpyridin bei der zweistufigen Umsetzung einer 1 % (g g <sup>-1</sup> ) Glycerol-Lösung bei 360 °C (Reaktor 1) und 225 °C (Reaktor 2) sowie 110 s (Reaktor 1) und 50 s (Reaktor 2) Verweilzeit.	109
Abbildung 4-29: Chromatogramm einer Reaktorprobe der Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetamid-Lösung bei 470 °C und 23 MPa (33 s). Verwendetes System: HPLC 1.	112
Abbildung 4-30: Einfluss der Temperatur auf den Umsatz an Acetamid bei der Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetamid-Lösung bei 23 MPa.	115

Abbildung 4-31: Konzentrationsverläufe von Acetamid, Essigsäure und Acetonitril bei der Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetamid-Lösung bei 430 °C und 23 MPa.	115
Abbildung 4-32: Einfluss der Temperatur auf die Ausbeute an Acetonitril bei der Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetamid-Lösung bei 23 MPa.	116
Abbildung 4-33: Graphische Auswertung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung $k_{\text{eff}}$ für die Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetamid-Lösung bei 23 MPa und verschiedenen Temperaturen.	116
Abbildung 4-34: Graphische Auswertung zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante $k_1$ für die Dehydratisierung einer wässrigen 10 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetamid-Lösung zu Acetonitril bei 23 MPa und verschiedenen Temperaturen.	118
Abbildung 4-35: Auftragungen nach <i>Arrhenius</i> zur Bestimmung der Aktivierungsenergien $E_{a,1}$ bzw. $E_{a,2}$ für die Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetamid-Lösung bei 23 MPa.	119
Abbildung 4-36: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der Dehydratisierung einer wässrigen 10 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetamid-Lösung bei 23 MPa und Vergleich mit den theoretischen Selektivitäten bzgl. Acetonitril.	120
Abbildung 4-37: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm der Hydrolyse einer wässrigen 10 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetamid-Lösung bei 23 MPa und Vergleich mit den theoretischen Selektivitäten bzgl. Essigsäure.	120
Abbildung 4-38: Auftragung der Gesamtselektivität an Essigsäure und Acetonitril sowie der Kohlenstoff-wiederfindung gegen die Verweilzeit bei der Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetamid-Lösung bei zwei verschiedenen Temperaturen und 23 MPa.	121
Abbildung 4-39: Einfluss des Druckes auf den Umsatz an Acetamid bei der Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetamid-Lösung bei 470 °C.	122
Abbildung 4-40: Einfluss des Druckes auf die Selektivität an Acetonitril bei der Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetamid-Lösung bei 470 °C.	122
Abbildung 4-41: Auftragungen nach <i>Eyring</i> zur Bestimmung der Aktivierungsvolumina $\Delta V^{\#}_1$ bzw. $\Delta V^{\#}_2$ für die Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetamid-Lösung bei 470 °C.	124
Abbildung 4-42: Einfluss der Acetamid-Konzentration auf den Umsatz einer wässrigen Acetamid-Lösung bei 430 °C und 23 MPa.	125
Abbildung 4-43: Einfluss der Acetamid-Konzentration auf die Selektivitäten an Essigsäure	



und Acetonitril bei der Umsetzung einer wässrigen Acetamid-Lösung bei 430 °C und 23 MPa.	126
Abbildung 4-44: Einfluss verschiedener Zusätze auf den Umsatz einer wässrigen 10 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetamid-Lösung bei 430 °C und 23 MPa.	127
Abbildung 4-45: Einfluss verschiedener Zusätze auf den Umsatz einer wässrigen 10 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetamid-Lösung bei 350 °C und 23 MPa.	127
Abbildung 4-46: Einfluss verschiedener Zusätze auf die Selektivität an Acetonitril bei der Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetamid-Lösung bei 430 °C, 23 MPa und 35 s Verweilzeit.	128
Abbildung 4-47: Einfluss verschiedener Zusätze auf den Umsatz einer wässrigen 5 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetonitril-Lösung bei 430 °C und 23 MPa.	129
Abbildung 4-48: Einfluss verschiedener Ammoniumsalz-Zusätze (500 ppm (g g <sup>-1</sup> )) auf den Umsatz einer wässrigen 10 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetamid-Lösung bei 430 °C und 23 MPa.	130
Abbildung 4-49: Einfluss verschiedener Ammoniumsalz-Zusätze (500 ppm (g g <sup>-1</sup> )) auf die Ausbeute an Acetonitril bei der Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetamid-Lösung bei 430 °C und 23 MPa.	131
Abbildung 4-50: Konzentrationsverlauf von Essigsäure mit der Verweilzeit bei der Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g <sup>-1</sup> ) Essigsäure-Lösung bei 500 °C und 23 MPa.	132
Abbildung 4-51: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten $k_{\text{eff}}$ der Umsetzung von Acetamid in Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drücken.	133
Abbildung 4-52: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten $k_1$ der Umsetzung von Acetamid in Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drücken.	135
Abbildung 4-53: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten $k_2$ der Umsetzung von Acetamid in Wasser bei verschiedenen Temperaturen und Drücken.	135
Abbildung 4-54: Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit der Verweilzeit bei der Umsetzung einer wässrigen 50 % (g g <sup>-1</sup> ) Ammoniumacetat-Lösung bei 430 °C und 23 MPa.	137
Abbildung 4-55: Umsatz und Selektivitäten in Abhängigkeit der Verweilzeit bei der Umsetzung eines wässrigen Gemisches aus 10 % (g g <sup>-1</sup> ) bzw. 1,67 mol L <sup>-1</sup> Essigsäure und 1 mol L <sup>-1</sup> Ammoniak bei 500 °C und 23 MPa.	138
Abbildung 4-56: Vorgeschlagenes einfaches Verfahrensfliessbild zur Herstellung von Acetonitril aus wässrigen Essigsäure/Ammoniak-Mischungen.	139

- Abbildung 5-1: Einfluss des pH-Wertes auf die Ausbeute an 3-Methylpyridin bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g<sup>-1</sup>) Acrolein-Lösung mit unterschiedlichen Ammoniak/Schwefelsäure-Mischungen (88,9 mmol kg<sup>-1</sup> Ammoniak) bei 250 °C, 30 MPa und 10 s Verweilzeit. Die gestrichelte Linie stellt den Übergang vom sauren ins basische und umgekehrt bei gegebenen Reaktionsbedingungen dar. 142
- Abbildung 5-2: Neues kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Acetonitril aus Essigsäure/Ammoniak-Mischungen in SCW. Die Aufarbeitung von Acetonitril erfolgt hier beispielhaft durch Zweidruckdestillation. 143

### 7.3. Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Größenordnungen verschiedener physikalischer Eigenschaften eines Fluides in verschiedenen Aggregat-zuständen [Eld-1996, Sch-1994].	9
Tabelle 2-2:	Geschwindigkeitskonstanten $k_i$ aus der Modellierung für die Umsetzung von Acetonitril bei 400 °C und 25 MPa [Krä-1999].	35
Tabelle 2-3:	Geschätzte Produktionskapazitäten für Acrolein im Jahre 2007 [Arn-2010].	37
Tabelle 2-4:	Übersicht der Ausbeuten an Pyridin und 3-Methylpyridin bei verschiedenen industriellen Verfahren ausgehend von Acrolein und Ammoniak [Shi-2010].	44
Tabelle 2-5:	Synthese von Pyridinen aus acroleinhaltigen Reaktionsmischungen in wässriger (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> -Lösung (3,4 mol L <sup>-1</sup> ) bei 230 °C [Gra-1984].	48
Tabelle 3-1:	Materialien, Dimensionen und max. zulässige Betriebsbedingungen der verwendeten BSTR.	56
Tabelle 3-2:	Liste nachgewiesener Substanzen.	66
Tabelle 3-3:	Kalibrierte Substanzen.	71
Tabelle 4-1:	Retentionszeiten der analysierten Substanzen bei der Herstellung von 3-Methylpyridin.	77
Tabelle 4-2:	Übersicht der Ergebnisse der Umsetzung einer wässrigen 1 % (g g <sup>-1</sup> ) (108,6 mmol L <sup>-1</sup> ) Glycerol-Lösung mit verschiedenen Zusätzen im Edelstahl-BSTR bei 360 °C, 18 MPa und 30 min Reaktionszeit.	79
Tabelle 4-3:	Übersicht der Ergebnisse der katalysierten und unkatalysierten Umsetzung einer wässrigen 1 % (g g <sup>-1</sup> ) (108,6 mmol L <sup>-1</sup> ) Glycerol-Lösung mit 27,2 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumsulfat in der zweisträngigen Strömungs-	

	rohrapparatur bei 360 °C, 30 MPa und verschiedenen Verweilzeiten.	80
Tabelle 4-4:	Anfangskonzentrationen, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Vorversuche zur zweistufigen Herstellung von 3-Methylpyridin bei jeweils 360 °C.	81
Tabelle 4-5:	Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung mit 44,4 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumsulfat bei 30 MPa.	88
Tabelle 4-6:	Vergleich der pH-Werte der verwendeten Ammoniumsalze bei <i>STP</i> mit den erzielten Umsätzen nach 25 s bei der Umsetzung einer wässrigen 0,25 % (g g <sup>-1</sup> ) Acrolein-Lösung mit der vierfach stöchiometrischen Menge an Ammoniumionen (88,9 mmol L <sup>-1</sup> ) bei 250 °C und 30 MPa.	91
Tabelle 4-7:	Auflistung der pH-Werte der verwendeten wässrigen Lösungen mit 33,3 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumsulfat und 11,1 mmol L <sup>-1</sup> Alkalisulfat-Salz bzw. 2,8 mmol L <sup>-1</sup> Cersulfat bei <i>STP</i> . Die Änderung des pH-Wertes durch Acrolein-Zugabe wird vernachlässigt.	97
Tabelle 4-8:	Auflistung der Ionenstärken der verwendeten wässrigen Lösungen mit 33,3 mmol L <sup>-1</sup> Ammoniumsulfat und Zusatz von Natriumsulfat in verschiedenen Konzentrationen bei <i>STP</i> . Die Änderung des pH-Wertes durch Acrolein-Zugabe wird vernachlässigt.	97
Tabelle 4-9:	Übersicht der Ergebnisse zur Extraktion von wässrigen 3-methylpyridinhaltigen Lösungen.	107
Tabelle 4-10:	Retentionszeiten der analysierten Substanzen bei der Herstellung von Acetonitril.	112
Tabelle 4-11:	Übersicht der Ergebnisse der Umsetzung einer wässrigen 67 % (g g <sup>-1</sup> ) Ammoniumacetat-Lösung mit 1 % (g g <sup>-1</sup> ) Glycerol im Batch-Reaktor bei verschiedenen Temperaturen und Drücken sowie 30 min Reaktionszeit. Die Ausbeuten an Acetonitril beziehen sich auf Ammoniumacetat, wohingegen sich die Ausbeuten an 3-Methylpyridin auf Glycerol beziehen.	113
Tabelle 4-12:	Übersicht der Ergebnisse der Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g <sup>-1</sup> ) Acetamid-Lösung im Batch-Reaktor bei verschiedenen Temperaturen und Drücken sowie 30 min Reaktionszeit.	113
Tabelle 4-13:	<i>k</i> -Werte der Umsetzung von Acetamid in Wasser bei 23 MPa.	118
Tabelle 4-14:	<i>k</i> -Werte der Umsetzung von Acetamid in Wasser bei 470 °C.	124
Tabelle 4-15:	Standardbildungsenthalpien der Reaktionspartner bei der Umsetzung von	

Tabelle 4-16: Vergleich der ermittelten Werte von  $k_{\text{eff}}$  bei der Umsetzung einer wässrigen 10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid-Lösung mit Literaturwerten [Mit-1997].

## 7.4. Liste der verwendeten Chemikalien

Substanz	CAS-Nummer	Reinheit/Gehalt	Hersteller
Acetaldehyd	75-07-0	99,5 %	Acros
Acetamid	60-35-5	99 %	Fluka
Acrolein	107-02-8	95 %	Fluka
Acetonitril	75-05-8	99 %	Acros
Ammoniak, wässrig	7664-41-7	25 %	Acros
Ammoniumacetat	631-61-8	98 %	Acros
Ammoniumdihydrogenphosphat	7722-76-1	99,9 %	Acros
Ammoniumhydrogensulfat	7803-63-6	99 %	Acros
Ammoniumsulfat	7783-20-2	99,5 %	Acros
Biphenyl	92-52-4	99 %	Acros
1-Butanol	71-36-3	99,5 %	Acros
Cäsiumsulfat, wasserfrei	10294-54-9	99 %	Acros
Cersulfat-Monohydrat	10294-42-5	99 %	Aldrich
Diammoniumhydrogenphosphat	7783-28-0	98 %	Acros
3,5-Dimethylpyridin	591-22-0	98 %	Acros
Essigsäure	64-19-7	99,8 %	Acros
2-Ethylhexansäure	149-57-5	99 %	Merck
Formaldehyd (in MeOH, stab.)	50-00-0	37 % g g <sup>-1</sup>	Acros
Glycerol	56-81-5	99 %	-
Harnstoff	57-13-6	99,5 %	Acros
Kaliumsulfat, wasserfrei	7778-80-5	99 %	Acros
Kationentauscher <i>Amberlite IR 120 H<sup>+</sup></i>	78922-04-0	-	Fluka
3-Methylpyridin	108-99-6	99 %	Acros
Natriumsulfat, wasserfrei	7757-82-6	99 %	Acros
2,3,4,5,6-Pentafluorbenzylhydroxylamin	57981-02-9	99 %	Fluka
2-Propanol	71-23-8	99,5 %	Acros
Pyridin	110-86-1	99 %	Merck
Schwefelsäure	7664-93-9	95 - 97 %	Acros
Stickstoff	7727-37-9	-	Hausleitung
Toluol	108-88-3	99,5 %	Acros
Wasserstoff	1333-74-0	5.0	Westfalen
Zinknitrat-Hexahydrat	10196-18-6	98 %	Acros
Zinksulfat-Heptahydrat	7446-20-0	99 %	Merck

---

## 7.5. Zusätzliche Analytiksysteme

Analysenbedingungen des extern verwendeten GC-MS-Systems zum Nachweis der Pyridin-Derivate aus der Umsetzung von Glycerol mit Ammoniumsalzen in SCW:

- Trennsäule Fused Silica-Kapillare CW 20M-CB  
L = 25 m, ID = 0,2 mm,  $d_f = 0,33 \mu\text{m}$
- Stationäre Phase HP-FFAP (19091F-102) oder vergleichbare stationäre Phase
- Trägergas Wasserstoff
- Splitverhältnis 1 : 84
- Injektortemperatur 200 °C
- Detektortemperatur 300 °C
- Injektionsvolumen 1  $\mu\text{L}$
- Ofenprogramm Starttemperatur: 50 °C, 0 min; Rampe: 50 - 200 °C, 10 °C / min,  
200 - 250 °C, 30 °C / min; Endtemperatur: 250 °C, 0 min
- Interner Standard NMP (0,5 % ( $\text{g g}^{-1}$ )) in Methanol

Die Probenvorbereitung für die GC-MS erfolgte durch Extraktion der wässrigen Originallösung mit Dichlormethan.

## 7.6. Messdaten

### 7.6.1. Acrolein zu 3-Methylpyridin

0,25 % (g g<sup>-1</sup>) (44,4 mmol L<sup>-1</sup>) Acrolein; 44,4 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumsulfat; 30 MPa.

<i>VWZ</i> / s	<i>U</i> / %	<i>S</i> (Form) / %	<i>S</i> (Acet) / %	<i>S</i> (MPy) / %	<i>A</i> (Form) / %	<i>A</i> (Acet) / %	<i>A</i> (MPy) / %
<b>125 °C</b>							
20	11,3	13,3	21,8	21,3	1,5	2,5	2,4
25,1	13,4	7,1	18,1	23,3	0,9	2,4	3,1
30	18,6	8,1	13,1	20,3	1,5	2,4	3,8
59,7	38,3	2,4	6,2	11,9	0,9	2,4	4,6
<b>150 °C</b>							
9,2	24	7,1	9,7	18,7	1,7	2,3	4,5
15,2	34,6	1,6	6,9	16,8	0,5	2,4	5,8
20,1	43,3	1,9	5,4	15,7	0,8	2,3	6,8
25,3	50,6	1,4	4,8	14,9	0,7	2,4	7,6
30,2	56,4	1,7	4,3	15,8	0,9	2,4	8,9
59,3	74,9	1,7	3,4	14,2	1,3	2,5	10,7
<b>175 °C</b>							
9,1	48,7	1,8	5,1	14,2	0,9	2,5	6,9
15,1	57,2	2	4,6	14,5	1,1	2,6	8,3
20,1	64,3	2	4,1	16,3	1,3	2,7	10,5
25,3	67,9	2,3	4,1	16,1	1,5	2,8	10,9
30,3	70,4	2,3	4,2	18,9	1,6	3	13,3
59	79,5	3,1	4,2	19,8	2,5	3,3	15,8
<b>200 °C</b>							
9	58,9	3,2	5,8	18,3	1,9	3,4	10,8
15	66	3,7	5,6	24,7	2,4	3,7	16,3
20,1	70,3	3,7	5,6	28,1	2,6	3,9	19,7
25,3	72,4	4,1	5,9	31,8	3	4,2	23
30	74,7	4	5,9	34,9	3	4,4	26,1
58	81,8	4,7	6,7	47,8	3,9	5,5	39,1
<b>225 °C</b>							
9	56,3	5,6	8,4	42,7	3,2	4,7	24
15,1	63,5	6,3	8,6	47,3	4	5,4	30
20,2	68,5	6,3	8,7	51	4,3	6	34,9
25,3	72,8	6,7	8,9	52,6	4,9	6,5	38,3
30,2	75,1	6,8	9,5	56,8	5,1	7,2	42,7
60,4	84,3	8,5	12,8	57,4	7,2	10,8	48,4

**250 °C**

9	53,9	11,8	14,6	49,4	6,4	7,9	26,6
15	62,2	12,5	17,1	52,8	7,8	10,7	32,9
20	68,1	12	16,7	54,3	8,2	11,4	37
25,1	72,9	12,4	17,5	55,9	9	12,8	40,8
29,9	75,5	13,2	19,2	55,3	10	14,5	41,8
57,7	85,3	14,8	24,3	54,3	12,6	20,7	46,3

0,25 % (g g<sup>-1</sup>) (44,4 mmol L<sup>-1</sup>) Acrolein; 88,9 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumacetat; 30 MPa.

<i>VWZ</i> / s	<i>U</i> / %	<i>S</i> (Form) / %	<i>S</i> (Acet) / %	<i>S</i> (MPy) / %	<i>A</i> (Form) / %	<i>A</i> (Acet) / %	<i>A</i> (MPy) / %
<b>125 °C</b>							
9,2	92,6	1	2,3	0,8	0,9	2,1	0,8
14,9	96,4	1	2,2	1,1	1	2,1	1,1
20	97,1	1,2	2,3	1,2	1,1	2,2	1,2
25,5	96,9	1,4	2,4	1,4	1,4	2,3	1,4
30,2	98,2	1,4	2,3	1,6	1,4	2,3	1,5
57,9	99,8	1,5	2,4	2,2	1,4	2,4	2,2
<b>150 °C</b>							
9	95,5	1,5	2,7	2,9	1,4	2,6	2,7
14,9	98,5	1,5	2,4	3,6	1,4	2,4	3,6
20,1	98,6	1,9	3,3	4,2	1,9	3,3	4,1
25,2	99	1,7	2,9	4,5	1,7	2,9	4,5
29,8	99,6	1,1	2	5,2	1,1	2	5,2
57,9	100	1,7	3,4	8	1,7	3,4	8
<b>175 °C</b>							
9,3	97,6	2	2,9	9,2	2	2,8	9
15,5	98,1	2,3	3,4	12,6	2,2	3,3	12,4
20,3	99	2,4	3,4	15,5	2,4	3,4	15,3
25,2	98,8	2,2	3,5	17,1	2,2	3,4	16,9
29,2	98,7	2,6	4,2	21,2	2,6	4,1	20,9
58,3	99,3	2,6	4,5	31,5	2,6	4,5	31,3
90,3	99,3	3,1	5,8	37,8	3	5,8	37,6
<b>200 °C</b>							
9	95,6		3,2	27,6		3	26,4
14,7	97,7		3,4	33,8		3,4	33
19,6	98,5		3,2	37,2		3,2	36,6
24,4	98,8		3,3	39,3		3,3	38,8
29,1	99		3,4	40,2		3,3	39,8
57,6	99,4		4,4	49,7		4,4	49,3
85,3	100		0	50,8		0	50,8

<b>225 °C</b>							
9,2	92,7		6	40,5		5,5	37,5
15,3	94,5		5,7	45,6		5,4	43,1
20,2	97,1		6	46,6		5,8	45,2
25,4	98		6,5	49,1		6,4	48,1
31	98,5		6,1	48,1		6	47,4
58,5	99,2		9,3	48,3		9,2	48
90,4	99,5		10	45,5		10	45,3
<b>250 °C</b>							
9	92,8		16	38,7		14,8	35,9
14,9	96,7		17,7	40,2		17,1	38,9
19,9	98		15,6			15,3	
24,7	98,2		22,2	41,9		21,8	41,2
30,9	99		17,8	44,5		17,6	44
<b>275 °C</b>							
9,1	87,6	24	35,8	18,1	21,1	31,3	15,9
15,1	92	22,2	34,2	21,7	20,4	31,4	20
20,4	93,3	21,6	36,3	23,7	20,2	33,9	22,1
25,3	95,5	20,5	36,7	23,8	19,6	35	22,8
29,7	96	20,3	36,7	23,7	19,5	35,3	22,8
59,7	98,6	15,1	37,5	25	14,8	37	24,7
<b>300 °C</b>							
9,1	96,7	28,9	40,7	6,8	28	39,4	6,6
15,2	97,2	27,9	42,4	11,4	27,1	41,2	11,1
20,2	98,9	25,6	42,5	12,6	25,4	42	12,5
25,1	98,9	24	43,2	12,7	23,7	42,7	12,5
30,1	99	23	43,5	13,5	22,8	43,1	13,4
57,7	99,2	14,1	42,1	14,6	14	41,7	14,5

0,25 % (g g<sup>-1</sup>) (44,4 mmol L<sup>-1</sup>) Acrolein; 88,9 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumacetat; 225 °C.

<i>VWZ</i> / s	<i>U</i> / %	<i>S</i> (Form) / %	<i>S</i> (Acet) / %	<i>S</i> (MPy) / %	<i>A</i> (Form) / %	<i>A</i> (Acet) / %	<i>A</i> (MPy) / %
<b>25 MPa</b>							
9,2	88,5	5,9	6,9	40,2	5,2	6,1	35,6
15,1	96,3	5,8	7,2	44	5,6	6,9	42,4
20	94,2	6,3	8,1	46,4	6	7,6	43,7
24,8	95,1	6,7	9,1	47,5	6,4	8,7	45,2
29,5	97	6,8	9,6	47,7	6,6	9,3	46,3
57,8	99,6	7,1	11,7	49,1	7,1	11,7	48,8
83,3	100	7,8	13,6	49,4	7,8	13,6	49,4



**35 MPa**

9,3	89,7	5,6	6,6	36,7	5	5,9	32,9
15,3	95,7	6	7,4	39,5	5,7	7	37,8
20,5	95,7	5,9	8	42,4	5,6	7,7	40,6
25,4	96,7	6,2	8,5	42,7	6	8,3	41,3
30,5	98,9	6,4	9,5	45,5	6,4	9,4	45
59,9	99,5	7,1	11,2	41,4	7,1	11,2	41,2
88,4	100	7,2	12,7	38,2	7,2	12,7	38,2

0,25 % (g g<sup>-1</sup>) (44,4 mmol L<sup>-1</sup>) Acrolein; unterschiedliche Ammoniumsalze (jeweils 88,9 mmol kg<sup>-1</sup> Ammoniumionen); 250 °C; 30 MPa.

<i>VWZ</i> / s	<i>U</i> / %	<i>S</i> (Acet) / %	<i>S</i> (MPy) / %	<i>A</i> (Acet) / %	<i>A</i> (MPy) / %
<b>Ammonium-dihydrogenphosphat</b>					
9,1	41,3	10,6	42,8	4,4	17,7
15,2	49,8	12,4	49,7	6,2	24,7
20,3	54,4	15,2	51,9	8,2	28,2
25,2	60,6	14,4	49,5	8,7	30
31,6	66,3	13,5	48,8	9	32,3
<b>Ammonium-hydrogensulfat</b>					
9	15,2	17,4	87,4	1	13,2
14,9	18,5	14,9	82,4	0,8	15,2
20	23,2	12,3	63,9	0,9	14,9
25,1	20,7	15	75	1	15,5
29,9	19,5	17,4	81,3	1,2	15,8
<b>Ammonium-hydrogenphosphat</b>					
9	92,6	12,4	34,8	8,7	32,2
15	95,7	14,2	40,6	9,4	38,9
20,1	97,5	15,2	39,7	9,6	38,7
25	98,7	16	41,6	9,9	41,1
30	99,1	17,3	44,7	10,2	44,3
59,6	100	19,2	44,6	10,1	44,6

0,25 % (g g<sup>-1</sup>) (44,4 mmol L<sup>-1</sup>) Acrolein; unterschiedliche Salzmischungen aus Ammonium-dihydrogenphosphat und Ammoniumsulfat (insgesamt 88,9 mmol kg<sup>-1</sup> Ammoniumionen); 250 °C; 30 MPa.

<i>VWZ</i> / s	<i>U</i> / %	<i>S</i> (Acet) / %	<i>S</i> (MPy) / %	<i>A</i> (Acet) / %	<i>A</i> (MPy) / %
<b>x(Ammoniumsulfat)</b> <b>= 0,6 mol mol<sup>-1</sup></b>					
9	70	9,4	31,7	6,6	9,3
15,1	78,2	11,8	38,2	9,2	10,1
19,9	82,1	11,7	42,2	9,6	12,7
25	85,4	14	43,7	12	12,3
32,1	88,4	11,9	45	10,5	11,5
<b>x(Ammoniumsulfat)</b> <b>= 0,333 mol mol<sup>-1</sup></b>					
9,1	72,5	9,3	28,4	6,7	20,6
15	80,3	10,1	37,1	8,1	29,8
19,9	84,3	12,7	38,8	10,7	32,7
24,3	86	12,3	41,1	10,6	35,4
30,9	89,3	11,5	39,7	10,3	35,5
<b>x(Ammoniumsulfat)</b> <b>= 0,143 mol mol<sup>-1</sup></b>					
9,1	65,3	7,7	29,8	5	19,4
15,1	75,9	10,1	37	7,7	28,1
20	80,6	10,4	34	8,4	27,4
24,7	82,7	12,9	38,8	10,7	32
30,7	86,7	10,4	44,8	9	38,8

0,25 % (g g<sup>-1</sup>) (44,4 mmol L<sup>-1</sup>) Acrolein; 33,3 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumsulfat; unterschiedliche anorganische Sulfatsalze (11,1 mmol L<sup>-1</sup> Natrium-, Kalium- und Cäsiumsulfat; 2,8 mmol L<sup>-1</sup> Cersulfat); 250 °C; 30 MPa.

<i>VWZ</i> / s	<i>U</i> / %	<i>S</i> (Acet) / %	<i>S</i> (MPy) / %	<i>A</i> (Acet) / %	<i>A</i> (MPy) / %
<b>Natriumsulfat</b>					
9,5	54,2	9,8	16,7	6,7	11,4
15,4	62	12,5	19,3	9,7	15
20,6	68,6	10,6	22,0	9,0	18,8
24,8	69,8	12,4	21,7	11,0	19,3
31	72,6	12,2	22,8	11,2	20,9
<b>Kaliumsulfat</b>					
9	50,5	12,7	21,2	7,8	13,1
15,2	61	13,3	22	9,3	15,3
20,3	63,5	12,1	20,7	9,5	16,1
25,9	66,6	13,2	20,2	10,6	16,1
32,3	70,2	14,4	20,8	12	17,4

**Cäsiumsulfat**

9	49,6	13,7	20,3	7,6	11,2
14,8	59,5	13,8	21,2	9,4	14,5
20,1	64,4	16	22,1	11,5	15,8
26,1	70,4	14,8	23,9	11,1	17,9
30,8	71,1	14,4	23,3	11,6	18,6

**Cersulfat**

9	42,7	11,4	20,2	5,4	9,6
15,3	52,4	11,1	21,4	6,5	12,5
21,5	58,7	12,2	21,4	8	14,1
26	61,6	12,7	21,9	8,8	15,1
32	66,5	12,5	21,8	9,4	16,4

0,25 % (g g<sup>-1</sup>) (44,4 mmol L<sup>-1</sup>) Acrolein; 33,3 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumsulfat; unterschiedliche Natriumsulfat-Konzentrationen; 250 °C; 30 MPa.

22,2 mmol L <sup>-1</sup>		33,3 mmol L <sup>-1</sup>	
<i>VWZ</i> / s	<i>U</i> / %	<i>VWZ</i> / s	<i>U</i> / %
9,1	75,5	9	75,8
14,8	74,5	15,1	72,8
19,8	75,6	21,1	75,4
24,7	75,4	24,9	76,4
30,9	75,5	31,1	76,7

0,25 % (g g<sup>-1</sup>) (44,4 mmol L<sup>-1</sup>) Acrolein; 44,4 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumsulfat; unterschiedliche organische Zusätze (44,4 mmol L<sup>-1</sup>); 225 °C; 30 MPa.

<i>VWZ</i> / s	<i>U</i> / %	<i>S</i> (Form) / %	<i>S</i> (Acet) / %	<i>S</i> (MPy) / %	<i>A</i> (Form) / %	<i>A</i> (Acet) / %	<i>A</i> (MPy) / %
<b>Propion-säure</b>							
9	51,5	4	7,5	30,8	2	3,9	15,9
15	60	4,5	7,5	39,6	2,7	4,5	23,8
20	62,9	5,3	8,1	45,2	3,3	5,1	28,5
25,2	67,8	5,5	8,2	49,7	3,7	5,5	33,7
29,9	70	5,8	8,7	54,3	4,1	6,1	38
57,9	81,2	6,9	10	60	5,6	8,1	48,8
84,9	91,6	6,2	13,1	45,7	5,7	12	41,9

**Propion-  
aldehyd**

9	70,4	3,2	6,4	28,6	2,2	4,5	20,1
15	71,6	3,1	6,9	37,6	2,3	5	27
19,8	71,6	3,3	8	44,3	2,4	5,7	31,7
25,1	74,3	3,2	8,3	49,4	2,4	6,2	36,7
29,9	76,4	3,4	9,2	52,5	2,6	7	40,1
57,4	85,7	2,7	11,4	57,3	2,3	9,7	49,1
83,8	91,5	1,8	13	53,9	1,7	11,9	49,3

0,25 % (g g<sup>-1</sup>) (44,4 mmol L<sup>-1</sup>) Acrolein; unterschiedliche Ammoniak-Quellen (88,9 mmol kg<sup>-1</sup> Acetamid; 44,4 mmol kg<sup>-1</sup> Harnstoff); 250 °C; 30 MPa.

Acetamid		Harnstoff	
VWZ / s	U / %	VWZ / s	U / %
9,1	3	9	21,8
14,9	7,5	15	25,1
20,1	14,8	19,8	25,2
25,2	19,9	24,9	25,9
30,3	25,2	30	25,8
61,8	43	59,3	24,8

Unterschiedliche Acrolein-Konzentrationen; 44,4 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumsulfat; 125 °C; 30 MPa.

VWZ / s	U / %	S (Acet) / %	S (MPy) / %	A (Acet) / %	A (MPy) / %
<b>11,1 mmol L<sup>-1</sup></b>					
9,3	19,2	9,4	32	1,8	6,1
15,4	33,4	5,3	16,4	1,8	5,5
20,4	45,5	3,8	11,5	1,7	5,3
25,6	54,5	3	9,4	1,6	5,1
29,9	60,4	2,8	8,4	1,7	5,1
58,5	78,2	2,3	7,1	1,8	5,6
91,8	85,9	2	6,5	1,8	5,6
<b>22,2 mmol L<sup>-1</sup></b>					
9,3	22	8,6	27	1,9	5,9
15,8	40	4,3	11,7	1,7	4,7
20,3	45,8	3,9	10,5	1,8	4,8
25,3	53,2	3,6	8,9	1,9	4,7
30,6	49,2	3,8	9,6	1,9	4,7
56	61,3	2,8	8,3	1,7	5,1
86	82,9	2,2	7,4	1,8	6,1

**44,4 mmol L<sup>-1</sup>**

20	11,3	21,8	21,3	2,5	2,4
25,1	13,4	18,1	23,3	2,4	3,1
30	18,6	13,1	20,3	2,4	3,8
59,7	38,3	6,2	11,9	2,4	4,6

0,25 % (g g<sup>-1</sup>) Acrolein-Lösung (44,4 mmol L<sup>-1</sup>); unterschiedliche Ammoniumacetat-Konzentrationen; 225 °C; 30 MPa.

<i>VWZ</i> / s	<i>U</i> / %	<i>S</i> (Form) / %	<i>S</i> (Acet) / %	<i>S</i> (MPy) / %	<i>A</i> (Form) / %	<i>A</i> (Acet) / %	<i>A</i> (MPy) / %
<b>22,2 mmol L<sup>-1</sup></b>							
9,1	58,4	6,2	7,1	19,6	3,6	4,1	11,4
15	66,1	6,7	7,3	23,3	4,4	4,8	15,4
20,2	71,3	6,7	7,4	27,9	4,8	5,3	19,9
24,9	75,1	7	7,6	29,2	5,2	5,7	22
30	77,9	7,3	8,2	30,4	5,7	6,4	23,7
59,1	85,4	8,4	10,8	34,9	7,2	9,2	29,8
84,1	90,9	8,9	11,5	35	8,1	10,4	31,8
<b>44,4 mmol L<sup>-1</sup></b>							
9	75,3	6,4	7,3	27,9	4,8	5,5	21
14,9	81,9	6,7	7,9	33,3	5,5	6,5	27,3
20	86,5	6,5	8,1	34,5	5,7	7	29,8
25	89	6,9	8,8	36,7	6,1	7,9	32,6
29,9	92,4	7	9	38,9	6,5	8,3	36
58,5	97,1	7,8	11,8	42,4	7,6	11,5	41,1
84,7	98,4	8,3	12,6	38,2	8,2	12,4	37,6
<b>177,8 mmol L<sup>-1</sup></b>							
9	98,6	4,6	8,6	45,8	4,5	8,5	45,2
14,9	99,3	4,9	9,7	49,1	4,9	9,6	48,7
20,1	99,4	5,3	10,7	51	5,3	10,6	50,7
25,2	99,5	6	11,6	52,1	6	11,5	51,8
29,9	99,8	5,8	11,8	51,9	5,7	11,8	51,8
58,3	100	5,8	14,2	52	5,8	14,2	52
85	100	5	14,6	49,6	5	14,6	49,6

0,25 % (g g<sup>-1</sup>) Acrolein-Lösung (44,4 mmol L<sup>-1</sup>); unterschiedliche Ammoniumsulfat-Konzentrationen; 250 °C; 30 MPa.

<i>VWZ</i> / s	<i>U</i> / %	<i>S</i> (Form) / %	<i>S</i> (Acet) / %	<i>S</i> (MPy) / %	<i>A</i> (Form) / %	<i>A</i> (Acet) / %	<i>A</i> (MPy) / %
<b>22,2 mmol L<sup>-1</sup></b>							
9,1	39,3	9,9	14,1	51,4	3,9	5,5	20,2
14,8	46,8	10,1	14,1	56,4	4,7	6,6	26,4
20,3	51	11,3	15,4	55,5	5,8	7,9	28,3
25,2	55,4	11,6	15,7	54,4	6,4	8,7	30,2
29,7	59,6	12,1	15,9	53,3	7,2	9,5	31,8
59,3	71,7	16,2	22,1	52	11,6	15,9	37,3
<b>88,9 mmol L<sup>-1</sup></b>							
8,9	71	13	18,3	54,3	9,2	13	38,6
14,8	79,1	13,1	19,1	54,8	10,4	15,1	43,3
20	83,8	13,5	20,4	51,6	11,3	17,1	43,3
25	87,3	14,4	22,3	55,5	12,6	19,5	48,4
29,7	89,6	14,6	23,1	52,4	13,1	20,7	46,9
59,1	95,8	14,5	27,2	54,4	13,9	26	52,2

0,25 % (g g<sup>-1</sup>) (44,4 mmol L<sup>-1</sup>) Acrolein; 30 MPa.

125 °C		150 °C		175 °C		275 °C	
<i>VWZ</i> / s	<i>U</i> / %	<i>VWZ</i> / s	<i>U</i> / %	<i>VWZ</i> / s	<i>U</i> / %	<i>VWZ</i> / s	<i>U</i> / %
		9	2,6	9,2	12,6	9,1	13,7
		15,1	0,5	15	13	15	12
19,9	2,9	20,2	2,5	20	15,5	20,2	20,3
25,2	1,1	25,2	3,7	25,3	16,6	25	19,6
30,1	-0,1	30,1	6,6	29,8	16,9	30,1	17,7
60,7	3,6	59,4	7,6	58,7	17,8	59,4	19,5

0,11 % (g g<sup>-1</sup>) (35,6 mmol L<sup>-1</sup>) Formaldehyd; 44,4 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumsulfat; 30 MPa.

275 °C		325 °C		350 °C	
<i>VWZ</i> / s	<i>U</i> / %	<i>VWZ</i> / s	<i>U</i> / %	<i>VWZ</i> / s	<i>U</i> / %
9	2,4	9	15,5	9	25,6
14,9	6,8	15,1	17,5	14,9	34,5
20,1	18,2	20,2	22	20,3	40,6
29,7	30	29,5	29,2	30	61,5
59,9	50	60,3	77,9	58,7	96,9

0,16 % (g g<sup>-1</sup>) (35,6 mmol L<sup>-1</sup>) Acetaldehyd; 44,4 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumsulfat; 30 MPa.

325 °C		350 °C		375 °C	
VWZ / s	U / %	VWZ / s	U / %	VWZ / s	U / %
				9	5,5
		14,9	0,9	15	5,5
20,2	-0,1			19,8	6,3
29,5	1,8	30	5,3	24,2	8,4
60,3	7,3	58,7	10,7	29,6	10,5

0,16 % (g g<sup>-1</sup>) und 0,08 % (g g<sup>-1</sup>) (35,6 mmol L<sup>-1</sup> und 17,8 mmol L<sup>-1</sup>) Formaldehyd; 88,9 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumacetat; 30 MPa.

275 °C 0,16 % (g g <sup>-1</sup> )		325 °C 0,16 % (g g <sup>-1</sup> )		325 °C 0,16 % (g g <sup>-1</sup> )		350 °C 0,16 % (g g <sup>-1</sup> )		350 °C 0,08 % (g g <sup>-1</sup> )	
VWZ / s	U / %	VWZ / s	U / %	VWZ / s	U / %	VWZ / s	U / %	VWZ / s	U / %
9	-0,1	9	6,4	9,1	27,3	9	25,3	8,9	27
15	3	15,1	12	15	40,8	15,1	52,5	15,1	42,3
20	0,5	20,2	22,8	20,1	46,6	20,2	70,1	20,1	52,3
29,9	9,5	30	41	29,8	65,7	30	83,4	29,6	67,9
59,6	37,3	58,3	82	58,5	88,7	58,3	98,2	59,3	93

### 7.6.2. Glycerol zu 3-Methylpyridin

1 % (g g<sup>-1</sup>) (108,6 mmol L<sup>-1</sup>) Glycerol; 177,6 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumacetat; 3 mmol L<sup>-1</sup> Zinksulfat; 225 °C (Reaktor 2); 25 s (Reaktor 2); 25 MPa.

T1 / °C	VWZ1 / s	U / %	S (Form) / %	S (Acet) / %	S (Acr) / %	S (MPy) / %	A (Form) / %	A (Acet) / %	A (Acr) / %	A (MPy) / %
360	55	14,2	21,2	39,1	20,5	10,8	3,0	5,5	2,9	1,5
380	45	15,7	16,0	36,6	16,2	7,3	2,5	5,8	2,6	1,1
385	30	19,2	14,0	32,4	15,4	7,8	2,7	6,2	3,0	1,5

1 % (g g<sup>-1</sup>) (108,6 mmol L<sup>-1</sup>) Glycerol; 177,6 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumacetat; 3 mmol L<sup>-1</sup> Zinksulfat;  
225 °C (Reaktor 2); 50 s (Reaktor 2); 25 MPa.

<i>T1</i> / °C	<i>VWZ1</i> / s	<i>U</i> / %	<i>S</i> (Form) / %	<i>S</i> (Acet) / %	<i>S</i> (Acr) / %	<i>S</i> (MPy) / %	<i>A</i> (Form) / %	<i>A</i> (Acet) / %	<i>A</i> (Acr) / %	<i>A</i> (MPy) / %
360	110	31,9	7,8	37,8	5,2	8,3	2,5	12,0	1,7	2,6
380	90	30,9	5,3	33,2	3,7	3,8	1,7	10,3	1,1	1,2
385	60	42,4	3,7	26,3	1,6	1,6	1,6	11,2	0,7	0,7

1 % (g g<sup>-1</sup>) (108,6 mmol L<sup>-1</sup>) Glycerol; 177,6 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumacetat; 5 mmol L<sup>-1</sup> Zinksulfat;  
360 °C (Reaktor 1) und 225 °C (Reaktor 2); 110 s (Reaktor 1) und 50 s (Reaktor 2).

<i>p</i> / MPa	<i>U</i> / %	<i>S</i> (Form) / %	<i>S</i> (Acet) / %	<i>S</i> (Acr) / %	<i>S</i> (MPy) / %	<i>A</i> (Form) / %	<i>A</i> (Acet) / %	<i>A</i> (Acr) / %	<i>A</i> (MPy) / %
25	52,4	8,2	35,6	3,6	14,8	4,3	18,7	1,9	7,7
30	73,9	5,2	35,1	2,4	12,7	3,8	26,0	1,8	9,4
35	92,2	2,4	44,6	1,9	7,4	2,2	41,1	1,7	6,8

1 % (g g<sup>-1</sup>) (108,6 mmol L<sup>-1</sup>) Glycerol; 7,5 mmol L<sup>-1</sup> Zinksalz; 360 °C (Reaktor 1) und 225 °C  
(Reaktor 2); 110 s (Reaktor 1) und 50 s (Reaktor 2); 25 MPa.

<i>c</i> (NH <sub>4</sub> OAc) / mmol L <sup>-1</sup>	<i>U</i> / %	<i>S</i> (Form) / %	<i>S</i> (Acet) / %	<i>S</i> (Acr) / %	<i>S</i> (MPy) / %	<i>A</i> (Form) / %	<i>A</i> (Acet) / %	<i>A</i> (Acr) / %	<i>A</i> (MPy) / %
177,6	76,9	7,2	30,1	2,8	19,8	5,5	23,1	2,2	15,2
355,2	87,3	2,2	23,1	0,9	22,9	2,0	20,1	0,8	20,0

1 % (g g<sup>-1</sup>) (108,6 mmol L<sup>-1</sup>) Glycerol; 88,9 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumsulfat; 7,5 mmol L<sup>-1</sup> Zinksulfat;  
360 °C (Reaktor 1); 110 s (Reaktor 1) und 50 s (Reaktor 2); 25 MPa.

<i>T2</i> / °C	<i>U</i> / %	<i>S</i> (Form) / %	<i>S</i> (Acet) / %	<i>S</i> (Acr) / %	<i>S</i> (MPy) / %	<i>A</i> (Form) / %	<i>A</i> (Acet) / %	<i>A</i> (Acr) / %	<i>A</i> (MPy) / %
225	72,4	13,7	34,6	16,9	12,9	9,9	25,0	12,3	9,4
250	83,3	12,0	36,0	14,5	13,9	10,0	30,0	12,1	11,6



1 % (g g<sup>-1</sup>) (108,6 mmol L<sup>-1</sup>) Glycerol; 355,2 mmol L<sup>-1</sup> Ammoniumacetat; 7,5 mmol L<sup>-1</sup> Zinksalz; 360 °C (Reaktor 1) und 225 °C (Reaktor 2); 110 s (Reaktor 1) und 50 s (Reaktor 2); 30 MPa.

<i>Zink-salz</i>	<i>U</i> / %	<i>S</i> (Form) / %	<i>S</i> (Acet) / %	<i>S</i> (Acr) / %	<i>S</i> (MPy) / %	<i>A</i> (Form) / %	<i>A</i> (Acet) / %	<i>A</i> (Acr) / %	<i>A</i> (MPy) / %
Sulfat	93,7	2,1	27,3	0,4	19,7	1,9	25,6	0,4	18,5
Nitrat	47,3	5,3	31,1	1,2	14,6	2,5	14,7	0,6	6,9

1 % (g g<sup>-1</sup>) (108,6 mmol L<sup>-1</sup>) Glycerol; 7,5 mmol L<sup>-1</sup> Zinksalz; 360 °C (Reaktor 1) und 225 °C (Reaktor 2); 110 s (Reaktor 1) und 50 s (Reaktor 2); 25 MPa.

<i>c</i> (NH <sub>4</sub> OAc) / mmol L <sup>-1</sup>	<i>U</i> / %	<i>S</i> (Form) / %	<i>S</i> (Acet) / %	<i>S</i> (Acr) / %	<i>S</i> (MPy) / %	<i>A</i> (Form) / %	<i>A</i> (Acet) / %	<i>A</i> (Acr) / %	<i>A</i> (MPy) / %
177,6	76,9	7,2	30,1	2,8	19,8	5,5	23,1	2,2	15,2
355,2	87,3	2,2	23,1	0,9	22,9	2,0	20,1	0,8	20,0

### 7.6.3. Acetamid zu Acetonitril

10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid; 23 MPa.

<i>T</i> / °C	<i>VWZ</i> / s	<i>c</i> (AcOH) / (% g g <sup>-1</sup> )	<i>c</i> (AcNH <sub>2</sub> ) / (% g g <sup>-1</sup> )	<i>c</i> (AcN) / (% g g <sup>-1</sup> )
350	166	6,32	4,13	0,01
	139	6,19	4,16	0,02
	118	6,09	4,36	0,00
	92	5,56	4,96	0,00
	72	4,56	5,89	0,00
370	141	6,61	3,59	0,04
	127	6,54	3,68	0,03
	101	6,43	3,78	0,03
	78	5,98	4,26	0,03
	62	5,09	5,16	0,02
390	55	5,63	4,42	0,10
	43	5,08	5,06	0,09
	29	4,21	5,99	0,06
	22	3,56	6,71	0,04
	21	3,50	6,75	0,04

430	36	5,91	3,60	0,43
	29	5,40	4,25	0,40
	19	3,87	6,01	0,28
	14	2,98	7,05	0,18
	11	2,10	7,95	0,10
470	29	5,59	2,79	1,24
	23	5,03	3,50	1,11
	16	3,67	5,16	0,91
	11	2,31	7,28	0,64
	7	1,19	8,58	0,34
510	28	6,46	1,15	1,47
	22	6,55	1,07	1,57
	14	5,94	1,53	1,81
	9	4,99	2,46	1,80
	6	4,23	3,66	1,48
550	29	5,88	0,99	1,44
	20	5,72	0,74	1,90
	10	5,30	0,92	2,15
	6	4,53	2,02	2,06
	4	3,68	3,47	1,74

10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid; 26 MPa.

<i>T</i> / °C	<i>VWZ</i> / s	<i>c</i> (AcOH) / (% g g <sup>-1</sup> )	<i>c</i> (AcNH <sub>2</sub> ) / (% g g <sup>-1</sup> )	<i>c</i> (AcN) / (% g g <sup>-1</sup> )
350	193	6,17	4,06	0,01
	145	6,11	4,09	0,01
	124	5,97	4,12	0,00
	116	5,99	4,21	0,00
	108	5,92	4,36	0,00
370	154	6,48	3,73	0,04
	125	6,47	3,67	0,03
	107	6,40	3,72	0,03
	92	6,22	3,77	0,03
	50	4,65	5,59	0,00
390	116	7,14	2,98	0,08
	92	7,01	3,13	0,07
	61	6,43	3,75	0,06
	47	5,87	4,36	0,06
	38	4,86	5,46	0,05

430	46	6,81	2,65	0,40
	36	6,42	3,10	0,41
	24	5,27	4,35	0,35
	18	4,27	5,51	0,26
	14	3,71	6,29	0,19
470	35	6,24	2,34	0,87
	26	5,76	2,74	0,91
	17	4,36	4,49	0,79
	12	3,23	5,98	0,61
	7	1,97	7,61	0,37

10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid; 29 MPa.

<i>T</i> / °C	<i>VWZ</i> / s	<i>c</i> (AcOH) / (% g g <sup>-1</sup> )	<i>c</i> (AcNH <sub>2</sub> ) / (% g g <sup>-1</sup> )	<i>c</i> (AcN) / (% g g <sup>-1</sup> )
350	156	6,42	4,19	0,02
	132	6,33	4,21	0,01
	114	6,24	4,28	0,02
	90	5,91	4,74	0,00
	72	5,31	5,45	0,00
370	139	6,84	3,85	0,05
	118	6,84	3,88	0,04
	95	6,76	3,96	0,04
	76	6,56	4,15	0,03
	62	6,07	4,66	0,02
390	108	6,97	3,23	0,08
	85	6,91	3,31	0,07
	54	6,44	3,81	0,06
	42	5,61	4,67	0,05
	33	4,69	5,61	0,04
430	45	6,76	2,77	0,38
	35	6,23	3,40	0,42
	24	5,19	4,63	0,36
	18	4,04	5,88	0,27
	15	3,45	6,47	0,21
470	37	6,49	2,34	0,79
	26	6,26	2,59	0,83
	17	5,45	3,56	0,71
	8	2,74	6,91	0,43

10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid; 32 MPa.

$T /$ °C	$VWZ /$ s	$c(\text{AcOH}) /$ (% g g <sup>-1</sup> )	$c(\text{AcNH}_2) /$ (% g g <sup>-1</sup> )	$c(\text{AcN}) /$ (% g g <sup>-1</sup> )
390	98	6,66	3,44	0,13
	76	6,65	3,43	0,13
	51	6,33	3,83	0,11
	40	5,73	4,46	0,11
	33	4,69	5,48	0,07
430	57	7,30	2,54	0,29
	38	7,13	2,67	0,29
	29	6,57	3,26	0,28
	23	5,88	4,01	0,27
	15	4,38	5,54	0,22
470	40	7,11	1,87	0,79
	30	7,10	1,91	0,76
	21	6,64	2,45	0,76
	14	5,65	3,63	0,66

430 °C; 23 MPa.

$c_0(\text{AcNH}_2) /$ (% g g <sup>-1</sup> )	$VWZ /$ s	$c(\text{AcOH}) /$ (% g g <sup>-1</sup> )	$c(\text{AcNH}_2) /$ (% g g <sup>-1</sup> )	$c(\text{AcN}) /$ (% g g <sup>-1</sup> )
15	36	8,63	5,33	0,79
	28	8,25	5,88	0,82
	19	6,79	7,65	0,69
	14	5,39	9,27	0,60
	12	4,54	10,18	0,49
20	35	11,34	7,30	1,12
	28	11,05	7,73	1,11
	19	9,88	9,38	0,99
	14	7,73	11,82	0,81
	11	6,36	13,52	0,65

10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid; 1 mol L<sup>-1</sup> Ammoniak; 23 MPa.

<i>T</i> / °C	<i>VWZ</i> / s	<i>c</i> (AcOH) / (% g g <sup>-1</sup> )	<i>c</i> (AcNH <sub>2</sub> ) / (% g g <sup>-1</sup> )	<i>c</i> (AcN) / (% g g <sup>-1</sup> )
350	169	3,98	5,95	0,04
	141	3,93	5,88	0,03
	121	3,88	6,02	0,03
	94	3,75	6,30	0,03
	74	3,38	6,60	0,02
430	36	2,91	6,61	0,12
	29	2,61	7,03	0,16
	19	1,80	7,86	0,11
	12	1,23	8,58	0,09

10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid; 500 ppm (g g<sup>-1</sup>) Essigsäure; 430 °C; 23 MPa.

<i>VWZ</i> / s	<i>c</i> (AcOH) / (% g g <sup>-1</sup> )	<i>c</i> (AcNH <sub>2</sub> ) / (% g g <sup>-1</sup> )	<i>c</i> (AcN) / (% g g <sup>-1</sup> )
38	6,31	3,18	0,26
30	5,52	4,02	0,25
20	3,94	5,67	0,19
12	2,78	6,94	0,10

10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid; 500 ppm (g g<sup>-1</sup>) ZnSO<sub>4</sub>; 23 MPa.

<i>T</i> / °C	<i>VWZ</i> / s	<i>c</i> (AcOH) / (% g g <sup>-1</sup> )	<i>c</i> (AcNH <sub>2</sub> ) / (% g g <sup>-1</sup> )	<i>c</i> (AcN) / (% g g <sup>-1</sup> )
350	172	8,20	5,54	0,04
	139	6,12	3,91	0,02
	120	6,05	4,00	0,02
	94	5,85	4,22	0,02
	74	5,32	4,74	0,01
430	36	7,48	2,64	0,14
	29	8,43	1,86	0,10

10 % (g g<sup>-1</sup>) Acetamid; 500 ppm (g g<sup>-1</sup>) Ammoniumsalz; 430 °C; 23 MPa.

Salz	VWZ / s	c (AcOH) / (% g g <sup>-1</sup> )	c (AcNH <sub>2</sub> ) / (% g g <sup>-1</sup> )	c (AcN) / (% g g <sup>-1</sup> )
Ammoniumsulfat	36	7,36	2,04	0,27
	29	7,06	2,49	0,28
	19	5,89	3,68	0,33
	14	5,17	4,48	0,26
	12	4,66	5,14	0,25
Ammonium- acetat	36	7,42	1,90	0,50
	29	7,36	1,91	0,52
	19	6,97	2,33	0,50
	14	6,30	3,09	0,48
	12	5,76	3,81	0,41
Diammonium- hydrogenphosphat	37	6,05	3,38	0,45
	29	5,66	3,76	0,41
	20	4,66	5,01	0,32
	15	3,99	5,84	0,25
	12	3,28	6,56	0,19

5 % (g g<sup>-1</sup>) Acetonitril; 430 °C; 23 MPa.

c <sub>0</sub> (NH <sub>3</sub> ) / (% g g <sup>-1</sup> )	VWZ / s	c (AcOH) / (% g g <sup>-1</sup> )	c (AcNH <sub>2</sub> ) / (% g g <sup>-1</sup> )	c (AcN) / (% g g <sup>-1</sup> )
0	37	1,44	1,21	2,85
	29	0,98	1,24	3,14
	19	0,33	0,98	3,86
	15	0,15	0,67	4,24
	12	0,15	0,64	4,21
1	37	0,41	1,22	3,20
	30	0,26	1,07	3,44
	20	0,13	0,82	3,87
	12	0,09	0,66	3,96

10 % (g g<sup>-1</sup>) Essigsäure; 500 °C; 23 MPa.

VWZ / s	c (AcOH) / (% g g <sup>-1</sup> )	c (AcNH <sub>2</sub> ) / (% g g <sup>-1</sup> )	c (AcN) / (% g g <sup>-1</sup> )
27	9,79	0,00	0,00
21	9,77	0,00	0,00
14	9,94	0,00	0,00
9	9,92	0,00	0,00
6	9,95	0,00	0,00

#### 7.6.4. Ammoniumacetat zu Acetonitril

10 % (g g<sup>-1</sup>) Essigsäure; 1 mol L<sup>-1</sup> Ammoniak; 500 °C; 23 MPa.

<i>VWZ</i> / <i>s</i>	<i>c</i> (AcOH) / (% g g <sup>-1</sup> )	<i>c</i> (AcNH <sub>2</sub> ) / (% g g <sup>-1</sup> )	<i>c</i> (AcN) / (% g g <sup>-1</sup> )
27	7,65	1,47	0,37
21	7,88	1,30	0,27
14	8,50	1,07	0,20
9	8,77	0,93	0,07
6	8,87	0,93	0,05

50 % (g g<sup>-1</sup>) Ammoniumacetat; 430 °C; 23 MPa.

<i>VWZ</i> / <i>s</i>	<i>c</i> (AcOH) / (% g g <sup>-1</sup> )	<i>c</i> (AcNH <sub>2</sub> ) / (% g g <sup>-1</sup> )	<i>c</i> (AcN) / (% g g <sup>-1</sup> )
34	15,38	15,55	1,49
27	17,58	18,55	1,58
18	19,40	17,49	1,17
14	20,64	16,42	0,95
11	21,21	16,28	0,74

Gökhan Aras

Reitbahnstraße 9b

D – 64832 Babenhausen

goekhanaras@gmx.de

#### Eidesstaatliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Promotion selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, 29. März 2011



(Gökhan Aras)



Gökhan Aras  
Reitbahnstraße 9b  
D – 64832 Babenhausen  
goekhanaras@gmx.de

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, 29. März 2011

A handwritten signature in blue ink, reading "Gökhan Aras". The signature is written in a cursive style with a blue ink pen.

(Gökhan Aras)

# Lebenslauf

## Zur Person

---

Dipl.-Ing. Gökhan Aras

Reitbahnstraße 9b

D-64832 Babenhausen

geboren am 27.10.1981 in Groß-Umstadt

verheiratet, keine Kinder

deutscher Staatsbürger

## Schulausbildung

---

1987 - 1991                      Grundschule, Malatya (Türkei) und Babenhausen

1991 - 1997                      Gesamtschule, Babenhausen

1997 - 2000                      Oberstufengymnasium, Babenhausen  
Abschluss: Abitur

## Studium

---

10/2000 - 01/2007              Studium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt  
Hauptfach: Technische Chemie  
Thema der Diplomarbeit: *Partialoxidation von Naphthalin in reduzierender Atmosphäre*  
Abschluss: Dipl.-Ing. Chemie

04/2007 - 03/2011              Promotion am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der TU Darmstadt im Arbeitskreis von Prof. Vogel  
Thema der Doktorarbeit: *Synthese stickstoffhaltiger Zwischenprodukte aus Nachwachsenden Rohstoffen in nah- und überkritischem Wasser an den Beispielen 3-Methylpyridin und Acetonitril*

Darmstadt, 29. März 2011

*Gökhan Aras*